



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA**



**AURYLENNEDY CALOU DE ARAÚJO**

**OBTENÇÃO E ESTABILIDADE DE CORANTE DE ANTOCIANINAS  
EXTRAÍDAS DO REPOLHO ROXO (*Brassica oleracea*)**

**DISSERTAÇÃO**

**CAMPINA GRANDE - PB**

**2018**

**AURYLENNEDY CALOU DE ARAÚJO**

**OBTENÇÃO E ESTABILIDADE DE CORANTE DE ANTOCIANINAS  
EXTRAÍDAS DO REPOLHO ROXO (*Brassica oleracea*)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola.

Orientadores: Prof. Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva  
Prof.<sup>a</sup> Dra. Josivanda Palmeira Gomes

**CAMPINA GRANDE - PB**

**2018**

A633o Araújo, Auryclennedy Calou de.  
Obtenção e estabilidade de corante de antocianinas extraídas do repolho roxo (*Brassica oleracea*) / Auryclennedy Calou de Araújo. - Campina Grande, 2019.  
75 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, 2019.  
"Orientação: Prof. Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva, Profa. Dra. Josivanda Palmeira Gomes \_.  
Referências.

1. Copigmentação. 2. Compostos Antioxidantes. 3. Armazenamento de Produtos Agrícolas. 4. Bioativos. 5. Processamento de Produtos Agrícolas. I. Silva, Flávio Luiz Honorato da. II. Gomes, Josivanda Palmeira. III. Título.

CDU 631.563(043)

*Dedico, com saudade, à Cicero Araújo Pereira (in memoriam),  
pela falta que faz em minha vida, por ter me ensinado a ter  
sonhos e lutar para alcançá-los. Sei que nesse momento  
compartilha da minha conquista, pois faz parte de mim, está  
em mim, meu coração, minha alma.*

*Meu pai, o maior mestre que tive.*

## AGRADECIMENTOS

*A DEUS, por me guiar, iluminar e me dar tranquilidade para seguir em frente com os meus objetivos e não desanimar com as dificuldades. Agradeço a Ele também por ter colocado pessoas tão especiais em meu caminho, sem as quais certamente não teria dado conta!*

*A minha mãe, minha primeira professora, por me ensinar a importância de uma boa educação, por não ter medido esforços a me passar valores que levarei por toda a minha vida.*

*Aos meus irmãos, por todas as lágrimas e lutas que vencemos juntos, por serem apoio, cumplicidade e companheirismo. Por torcerem e celebrarem a cada conquista minha como se fosse suas. Eu amo vocês!*

*A minha vó Estela e minhas tias paternas e maternas, por entenderem as minhas faltas e momentos de afastamento e reclusão, pela torcida, incentivo e pelos dias de domingo cheios de sorrisos e amor.*

*A Maria Inácia da Conceição, pelos abraços cheios de amor e saudade que sempre me esperou no portão de casa, por ser o anjo da minha vida, minha alegria e dona da minha saudade. Pela sua vida. Minha Iná!*

*Aos meus amigos por estarem sempre perto mesmo que distantes. Pela alegria dos reencontros, pelas ligações na madrugada, pelas nossas noites de karaokê. Obrigada por enfeitarem a minha vida com tanto amor!*

*Ao meu grande incentivador e admirador, pelas vezes que fraquejei e seu apoio me fez ter forças para continuar, pela compreensão da minha ausência em momentos importantes, pelo orgulho que sempre demonstrou, por me fazer querer ir mais longe e por sempre acreditar no meu potencial. Obrigada `Zé\_, pelo seu amor, por tudo e por tanto!*

*A minha amiga Francilânia Batista, pela amizade de uma vida toda, por entender e compartilhar comigo a saudade de casa, por me incentivar e acalmar, por ter colaborado efetivamente com a execução deste trabalho.*

*Ao Professor Flávio Luiz Honorato da Silva, por ter confiado em meu trabalho, me acolhido neste desafio, pelos ensinamentos, orientação e solicitude.*

*A professora Josivanda Palmeira Gomes, pela disponibilidade e prazeroso convívio durante esses dois anos, pela orientação acadêmica e inúmeras vezes orientação para a vida, pelo apoio, carinho e conselhos. Por ter sido bem mais que uma orientadora. Minha Gratidão!*

*As amigas, Jady e Sonara, pelas contribuições no desenvolvimento deste trabalho.*

*Aos amigos que conquistei durante esse percurso, em especial Francis e Marylia, as quais dividiram comigo as aflições, promessas e vitórias ao longo dessa jornada, elas que tornaram os meus dias mais suaves e me ensinaram quão importante é a amizade.*

*Aos mestres que contribuíram na minha educação, ministrando disciplinas ou apenas transmitindo sabedoria.*

*À Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), em especial ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, por proporcionarem a realização desta conquista e à Capes (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo apoio financeiro.*

*Enfim, a todos que de alguma forma colaboraram na realização deste trabalho, minha eterna GRATIDÃO.*

*Eu sou de uma terra que o povo padece  
mas não esmorece e procura vencer.  
da terra querida, que a linda cabocla  
de riso na boca zomba do sofrer  
não nego meu sangue, não nego meu nome  
olho para a fome, pergunto o que há?  
eu sou brasileiro, filho do Nordeste,  
sou cabra da peste, sou do Ceará. \_*

*Patativa do Assaré*



<b>ABSTRACT</b> .....	34
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	35
<b>2. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	37
<b>2.1. Obtenção e processamento da matéria prima</b> .....	37
<b>2.2. Armazenamento dos extratos</b> .....	38
<b>2.3. Análise estatística</b> .....	38
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	39
<b>4. CONCLUSÃO</b> .....	45
<b>5. REFERÊNCIAS</b> .....	47
<b>ARTIGO 3: Elaboração e caracterização de corantes em pó de antocianinas extraídas do repolho roxo</b> .....	50
<b>RESUMO</b> .....	50
<b>ABSTRACT</b> .....	50
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	51
<b>2. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	52
<b>2.1. Obtenção e processamento da matéria prima</b> .....	52
<b>2.2. Obtenção dos corantes em pó de repolho roxo</b> .....	53
<b>2.3. Análises físico-químicas dos corantes em pó de repolho roxo</b> .....	54
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	55
<b>4. CONCLUSÃO</b> .....	58
<b>5. REFERÊNCIAS</b> .....	59
<b>ARTIGO 4: Estabilidade de corantes em pó de antocianinas extraídas do repolho roxo</b> .....	61
<b>RESUMO</b> .....	61
<b>ABSTRACT</b> .....	62
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	62
<b>2. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	64
<b>2.1. Obtenção e processamento da matéria prima</b> .....	64
<b>2.2. Obtenção dos corantes em pó de repolho roxo</b> .....	64
<b>2.3. Armazenamento e estabilidade</b> .....	65
<b>2.4. Análise estatística</b> .....	66
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	66
<b>4. CONCLUSÃO</b> .....	73

<b>5. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>74</b>
-----------------------------	-----------

## RESUMO

A procura de fontes alternativas de pigmentos naturais tem aumentado o interesse pelo desenvolvimento de pesquisas em diferentes matérias-primas, dentre elas o repolho roxo (*Brassica oleracea*). Além da habilidade de conferir cor, por ser rico em antocianinas, essa hortaliça possui capacidade antioxidante na captura de radicais livres. Assim, esse trabalho objetivou-se no desenvolvimento de formulações de corantes a base de repolho roxo, avaliando sua estabilidade durante o armazenamento, bem como a utilização de ácidos orgânicos como agentes de copigmentação das antocianinas. Realizou-se caracterização físico-química, colorimétrica e análise de antocianinas do repolho roxo *in natura*, dos extratos de antocianinas puro e formulados e dos corantes liofilizados do mesmo; a extração alcoólica das antocianinas; o estudo da estabilidade dos pigmentos dos extratos durante o armazenamento; a influência da copigmentação das antocianinas; a formulação de corantes liofilizados a partir dos extratos antociânicos; e o comportamento dos pigmentos presentes nos corantes em pó durante armazenamento de 15 dias em diferentes temperaturas. Para isso as antocianinas foram extraídas com solvente constituído por etanol + HCl, a ação de copigmentação dos extratos foi induzida por ácidos, tânico e gálico, nas proporções de 0,4; 0,6; 0,8 e 1% e avaliação da estabilidade dos pigmentos foi analisada por um período de 15 dias. Para obtenção dos corantes liofilizados, elaborou-se três formulações (F<sub>1</sub> - Extrato puro; F<sub>2</sub> - Extrato com 1% de ácido gálico; F<sub>3</sub> - Extrato com 1% de ácido tânico) as quais foram adicionadas de 15% de maltodextrina 10 (DE). Foram realizadas análises físico-químicas, colorimétricas e de antocianinas, sendo essas duas últimas a cada 3 dias por um período de 15 dias em duas temperaturas (25 e 10 °C). Os extratos formulados com ácido gálico e tânico, ambos na concentração 1%, foram os que melhor se comportaram ao final do armazenamento, mostrando uma boa estabilidade das antocianinas além da intensidade da cor. Os corantes liofilizados com ácidos em sua formulação apresentaram uma degradação de antocianinas em torno de 1% ao fim do armazenamento, enquanto a formulação do puro apresentou valores de 7,78 e 7,39%, nas temperaturas ambiente e refrigerado, respectivamente. Contudo, o corante com ácido gálico a 1%, armazenado a 10 °C, apresentou o melhor comportamento ao fim do período analisado, uma coloração mais intensa e uma baixa degradação de antocianinas. Observou-se que a copigmentação é uma alternativa viável e eficiente para a estabilidade das antocianinas. Desta forma, os corantes naturais de repolho roxo podem ser uma alternativa para a aplicação na indústria alimentícia, farmacêutica e cosmética.

**Palavras-chave:** copigmentação, compostos antioxidantes, armazenamento, bioativos

### **ABSTRACT**

The search for alternative sources of natural pigments has increased interest in the development of research on different raw materials, including purple cabbage (*Brassica oleracea*). Besides the ability to confer color, being rich in anthocyanins, this vegetable has antioxidant capacity in capturing free radicals. Thus, this work was aimed at the development of dye formulations based on purple cabbage, evaluating their stability during storage, as well as the action of organic acids as copigmentation agents of anthocyanins. Physical-chemical characterization, colorimetric analysis of anthocyanins from fresh purple cabbage, pure and formulated anthocyanins extracts and lyophilized dyes were carried out; alcoholic extraction of anthocyanins; the study of the stability of the pigments of the extracts during the storage; the influence of copigmentation of anthocyanins; the formulation of lyophilized dyes from the anthocyanin extracts; and the behavior of the pigments present in the powdered dyes during storage of 15 days at different temperatures. For this the anthocyanins were extracted with solvent consisting of ethanol + HCl, the action of copigmentation of the extracts was induced by acids, tannic and gallic, in the proportions of 0.4; 0.6; 0.8 and 1% and evaluation of pigment stability was analyzed for a period of 15 days. To obtain lyophilized dyes, three formulations were prepared (F1 - Pure extract; F2 - Extract with 1% of gallic acid; F3 - Extract with 1% of tannic acid). All formulations were added with 15% maltodextrin 10 (DE). Physicochemical, colorimetric and anthocyanin analyzes were performed, the latter two being every 3 days for a period of 15 days at two temperatures, (25 and 10 °C). The extracts formulated with gallic and tannic acid, both in the 1% concentration, were the best performers at the end of storage, showing a good stability of the anthocyanins besides the color intensity. The lyophilized dyes with acids in their formulation showed an anthocyanin degradation around 1% at the end of the storage, while the formulation of the pure showed values of 7.78 and 7.39%, at ambient and refrigerated temperatures, respectively. However, the dye with 1% gallic acid, stored at 10 ° C, showed the best behavior at the end of the analyzed period, a more intense staining and a low degradation of anthocyanins. It has been observed that copigmentation is a viable and efficient alternative to the stability of anthocyanins. In this way, the natural dyes of purple cabbage can be an alternative for the application in the food, pharmaceutical and cosmetic industry.

**Key-words:** copigmentation, antioxidant compounds, storage, bioactive

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

No Brasil, de 2010 a 2016 o faturamento da indústria alimentícia cresceu 85,8%, saindo de US\$ 330,6 bilhões para US\$ 614,3 bilhões no ano de 2016, o que representa 10,1% do PIB, é visto que o mercado de alimentos e bebidas dentro da indústria de alimentação apresentam crescimentos contínuos e sólidos na riqueza do país, mesmo em um período econômico fragilizado em termos de consumo, como o vislumbrado nos últimos dois anos (ABIA, 2017). Os corantes artificiais são os mais utilizados pela indústria de alimentos por apresentarem um menor custo de produção e maior estabilidade em comparação aos naturais, sua função é, apenas, conferir cor aos alimentos, sem agregar qualquer valor nutritivo. Dessa forma o emprego de corantes naturais em alimentos tem aumentado ultimamente devido às vantagens do marketing no desenvolvimento de ingredientes naturais e devido à preocupação dos consumidores sobre efeitos prejudiciais dos corantes sintéticos à saúde (GOMES, 2012).

Dentre os corantes naturais destacam-se as antocianinas, metabólitos secundários sintetizados pelas plantas, que são compostos fenólicos, pertencentes à classe dos flavonóides, pigmento com coloração que varia entre azul e vermelho. Representam a maior classe de pigmentos naturais solúveis em água. Possuem propriedades funcionais promotoras de saúde comprovadas: ação antioxidante, anti-inflamatória, anticancerígena, antimicrobiana.

Estudos têm evidenciado que essas substâncias evitam a peroxidação de lipídeos, a agregação de plaquetas, reduzem os níveis de colesterol e triglicédeos (CARDOSO et al., 2011; FERREIRA et al., 2012; ABREU e FERREIRA, 2013; DOMINGUINI et al., 2014). Existe uma grande demanda de pesquisa para desenvolver corantes alimentícios a partir de fontes naturais, para diminuir (ou eliminar), gradativamente, a dependência do uso de corantes alimentícios sintéticos no processamento de alimentos (MENDONÇA, 2013).

Em 1970, o Congresso dos Estados Unidos emitiu uma emenda proibindo o uso de qualquer produto que tivesse efeito cancerígeno associado ao seu consumo, desde então, houve um aumento considerável de buscas por corantes naturais que substituíssem os corantes sintéticos.

O repolho-roxo destaca-se pelo elevado teor de antocianinas e compostos fenólicos, responsáveis por conferir a coloração vermelha a alimentos, podendo ser utilizado na indústria alimentícia em substituição aos corantes sintéticos (SANTOS et al., 2013). Entre as várias hortaliças ofertadas aos consumidores brasileiros, o repolho é a de maior importância econômica entre as variedades botânicas da espécie *Brassica oleracea* (SOARES et al., 2009).

Em pesquisas sobre o repolho roxo, Lopes (2006) assegura que se trata de uma hortaliça com alto potencial na produção de antocianina, cuja capacidade antioxidante efetivamente combate os radicais livres, trata-se de um produto ofertado pela natureza de imensurável valor para saúde dos indivíduos, dentre outras questões na prevenção do infarto. Vários são os efeitos benéficos que as antocianinas podem proporcionar. Tais efeitos podem ser demonstrados por diversos pesquisadores. Stoclet et al. (2004) afirmam serem as mesmas capazes de prevenir enfermidades cardiovasculares e circulatórias. Wang e Mazza (2002) e Katsube et al. (2003) ressaltam sua ação na prevenção do câncer, enquanto Abdille et al. (2005) estudaram seus efeitos na prevenção de diabetes e mal de Alzheimer.

Diante do exposto e tendo em vista a obtenção de corantes naturais para fins alimentícios, novos estudos sobre fontes de obtenção desses pigmentos bem como informações sobre sua estabilidade, apresentam-se necessários, a fim de oferecer ao consumidor um produto saudável e com características organolépticas e nutricionais favoráveis. Este trabalho é composto de quatro artigos:

- 1- Caracterização físico-química do repolho roxo integral e obtenção do extrato de antocianinas;
- 2- Indução da copigmentação de antocianinas em nove formulações de extratos de repolho roxo e o estudo de sua estabilidade durante um armazenamento por 15 dias com o intuito de verificar o comportamento das antocianinas e estabilidade da cor;
- 3- Elaboração e caracterização físico-química de três formulações de corantes liofilizados de repolho roxo com a finalidade de conhecer os atributos pertinentes ao produto;
- 4- Estudo da estabilidade dos corantes liofilizados quanto a análises de antocianinas e parâmetros colorimétricos durante o armazenamento por 15 dias em duas temperaturas, 10 e 25 °C, com análises feitas a cada 3 dias.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### **Corantes naturais**

O mercado de corantes para alimentos, no ano de 2013 estava estimado em um bilhão de dólares com pigmentos naturais correspondendo a apenas um quarto do total (FLETCHER, 2013). Todavia, o mercado de corantes sintéticos tem sofrido grande declínio em relação ao crescente interesse dos consumidores por produtos naturais e uma alternativa de vida mais saudável, conseqüentemente ocasionou uma grande busca da indústria de alimentos por esses compostos.

A indústria de alimentos mundial consome cerca de 20 a 40 toneladas de corantes naturais por ano (CHET, 2009). Esses corantes são extraídos de 30 matérias-primas, como frutos ou vegetais, são seguros, não tóxicos, não carcinogênicos, não causam reações alérgicas (LUCAS et al., 2001) e ainda são biodegradáveis (CHET, 2009). Além disso, podem conter ingredientes adicionais de valor nutricional (STINTZING et al., 2001). Em contrapartida, apresentam algumas desvantagens quando comparados com os sintéticos, além do maior custo e menor disponibilidade de cores, a estabilidade desses corantes diante das condições de processamento de alimentos, como pH e temperatura deixam muito a desejar (CHET, 2009).

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

Os corantes naturais permitidos pela legislação brasileira são: açafrão, ácido carmínico, antocianinas, cacau, carmim, carotenoides (alfa-caroteno, beta-caroteno, gama-caroteno, licopeno, bixina, norbixina), carvão, clorofila, clorofila cúprica, sal de amônio de clorofila cúprica, sal de potássio de clorofila cúprica, sal de sódio de clorofila cúprica, cochonilha, cúrcuma, curcumina, hemoglobina, índigo, páprica, riboflavina, urzela (orceína sulfonada) e urucum, vermelho de beterraba, xantofilas (cantaxantina, criptoxantina, flavoxantina, luteína, rodoxantina, rubixantina, violaxantina) de acordo com Brasil (1997).

### **Repolho roxo**

O repolho roxo (*Brassica oleracea* L. var. capitata) pertence à família Brassicaceae, nativo da região do Mediterrâneo e do sudoeste da Europa, mas cresce em diversas regiões do mundo (ARAPITSAS e TURNER, 2008). No Brasil, a produção está localizada predominantemente em pequenas áreas do Sul e Sudeste (RUIZ JUNIOR et al., 2012) No Brasil é uma cultura que pode ser plantada o ano todo devido às adaptações de vários híbridos às diversas condições climáticas, compõe-se de várias folhas que formam uma `cabeça\_, produzindo normalmente de 30 a 60 toneladas de cabeças por hectare (FILGUEIRA, 2008). Apresenta alto percentual de água, potássio, cálcio e vitamina C. Estudos relativos à influência de espécies de *Brassica* na saúde humana têm comprovado sua atividade na prevenção de doenças cardiovasculares assim como seu efeito contra alguns tipos de câncer. Entre as substâncias responsáveis por estas propriedades estão os glicosinolatos e os polifenóis, além das antocianinas, a classe de compostos fenólicos em maior abundância (CHARRON et al., 2007).

É de importância destacar que tal hortaliça, apesar de conter menor teor de antocianina, média de 175 mg/100 g, apresenta vantagem comercial, por ter baixo valor comercial (LOPES et al., 2006) quando comparado à uva que pode alcançar até 750 mg/100 g de fruta (MALLACRIDA e MOTTA, 2006).

### **Compostos bioativos**

Os compostos bioativos são substâncias presentes em verduras, legumes e frutas que favorecem a saúde, protegem o organismo do envelhecimento e contribuem para o bom funcionamento dos órgãos, melhorando assim a qualidade de vida, o que mais se destaca como compostos bioativos são as vitaminas e os metabólitos secundários (DEMBITSKY et al., 2011). Os metabólitos secundários podem ser definidos como compostos orgânicos que, ainda que não estejam prontamente ligados ao crescimento e desenvolvimento vegetal, demonstram relevante papel no resguardo das plantas contra herbívoros, infecção por microrganismos patogênicos e tem ação atrativa (odor, cor e sabor) para animais polinizadores. Compreendem compostos fenólicos, terpenos e compostos nitrogenados (AZMIR et al., 2013).

Cada composto possui um princípio ativo que protege as células. Diferentes vegetais produzem diferentes compostos bioativos e alguns milhares já foram identificados na literatura, bem como seus benefícios. Alguns exemplos são os polifenóis encontrados nas frutas vermelhas e roxas, no cacau e em alguns chás, os glicosinolatos presentes nos brócolis, couve de bruxelas e repolhos e os carotenoides dos vegetais e frutas amarelas, folhas verdes escuras e tomates.

Vegetais de coloração roxa, que é o exemplo do repolho, contém antocianina, um flavonoide que ajuda na prevenção de doenças cardíacas e hepáticas, retarda o envelhecimento e preserva a memória.

Contudo, o nosso organismo não é capaz de sintetizar os compostos fenólicos, desse modo a fonte destes compostos bioativos devem provir de dieta alimentar com vegetais (ROCHA, 2011).

### **Compostos fenólicos**

Os compostos fenólicos são substâncias que existem principalmente nas plantas, mas podem também ser provenientes do catabolismo dos aminoácidos. Apresentam uma ou mais hidroxilas ligadas a um anel benzênico e, embora contenham um grupo característico de álcool, esta classe de compostos possui propriedades especiais, além de serem compostos mais ácidos que os álcoois, sendo oxidados com maior facilidade (ARCHELA e ANTONIA, 2013). A importância dada a esses compostos deve-se ao fato de muitos possuírem propriedades benéficas para a saúde humana (ANGELO & JORGE, 2007). Até o momento, mais de 8000 compostos fenólicos foram identificados e em todos há uma característica em comum, a presença de um grupo fenol, ou seja, um anel aromático ligado a pelo menos um grupo hidroxila (VERMERRIS E NICHOLSON, 2016).

A atividade antioxidante dos compostos fenólicos presentes nos alimentos tem despertado interesse a nível nutricional, uma vez que promove efeitos benéficos para a saúde humana prevenindo o aparecimento de várias doenças, como doenças cardiovasculares, cancro, diabetes, Alzheimer e outras doenças neuro-degenerativas (HUANG, et al., 2012). Esses compostos apresentam inúmeras atividades biológicas, dentre elas, propriedades antitumorais, antimutagênicas, anti-inflamatórias, antibacterianas e antioxidantes, por protegerem as células contra os danos oxidativos (SOUSA, 2008). São oriundos do metabolismo secundário das plantas, sendo indispensáveis para o seu crescimento e reprodução, além disso, formam-se como uma alternativa de defesa em condições de estresse como, infecções, ferimentos, radiações UV, dentre outros.

Classificam-se como compostos fenólicos as substâncias que exibem anel aromático ligados a uma hidroxila e variam de moléculas simples a compostos altamente polarizados. Apresenta uma vasta variedade estrutural, e isso se dá por conta da multiplicidade de combinações possíveis que a natureza é capaz de realizar. As substâncias decorrentes dessas combinações são denominadas de polifenóis. A eficácia da capacidade antioxidante dos

polifenóis é estipulada por variados aspectos, como os grupos funcionais presentes, a posição que ocupam no anel aromático e o tamanho da cadeia desses grupos (SHAHIDI et al., 1992; LEE et al., 2005; HELENO et al., 2015).

Os compostos fenólicos podem ser divididos em dois grupos, os flavonoides e os não flavonoides, são compostos de baixo peso molecular, denominados metabólitos secundários, e estão presentes em frutas e hortaliças (VOLP et al., 2008). Os fenólicos encontrados em alimentos comumente estão relacionados à classe dos ácidos fenólicos, flavonoides, ligninas, estibenos, coumarinas e taninos (SHAHIDI e NACZK, 1995).

### **Flavonóides**

O grupo de compostos fenólicos mais relevante nos alimentos é o dos flavonóides, a este grupo pertence um número avantajado de famílias de compostos, os flavanóis, os flavonóis, as flavanonas, as flavonas, as antocianinas e os taninos que diferem no seu padrão de oxidação (GONÇALVES, 2007). São estruturas polifenólicas de baixo peso molecular, constituídas por dois anéis aromáticos e um anel heterociclo pirano, encontrados naturalmente nas plantas, são os responsáveis pelo aspecto colorido das folhas e flores, podendo estar presentes também em outras partes. Dependendo do estado de oxidação do anel heterociclo, o flavonoide é classificado como antocianidina, chalcona, flavanona, flavonol, flavona, isoflavona, flavavonol ou flavano-3-ol.

Referenciando as tonalidades de cores, os flavonoides são classificados comumente em dois grandes grupos: antocianinas, cujas cores vão do vermelho ao azul, e antoxantinas, vão do incolor ao amarelo (CHITARRA e CHITARRA, 2005).

### **Antocianinas**

As antocianinas (das palavras gregas *anthos*, flor e *kianos*, azul) são pigmentos naturais e hidrossolúveis, presentes em alguns frutos, flores e vegetais, são as responsáveis pela coloração azul, vermelha e roxa (CHOPRA e PANESAR, 2010). Quimicamente esses pigmentos são compostos fenólicos pertencentes ao grupo dos flavonóides, pigmentos naturais amplamente distribuídos no reino vegetal (LOPES et al., 2016) perdendo apenas para a clorofila, as antocianinas são consideradas o mais importante grupo de pigmentos de origem vegetal (HARBORNE e GRAYER, 1988).

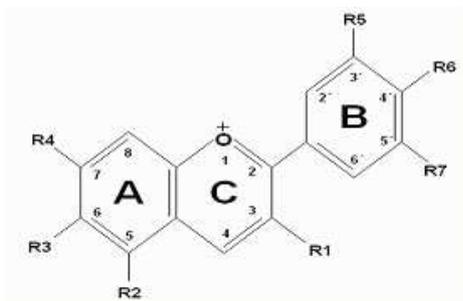
Por possuir propriedades antioxidantes, esses compostos representam um significativo papel na prevenção ou retardo no aparecimento de incontáveis doenças. Seu espectro de cor vai

do vermelho ao azul, podendo também apresentar-se na cor púrpura, que é o resultado da mistura de ambas as cores. Muitas frutas, hortaliças e flores devem sua atrativa coloração a esses pigmentos que encontram-se dispersos em seus vacúolos celulares (VOLP et al., 2008).

A incorporação de antocianina em processamento de alimentos não só aumenta a intensidade da cor, mas também aumenta os valores medicinais e terapêuticos de produtos alimentares (MARAN et al., 2014). A coloração intensa das antocianinas, em conjunto com sua alta solubilidade em água e aos relatos sobre seus benefícios para a saúde, atraem incontáveis pesquisas sobre a viabilidade do seu uso como corantes na indústria alimentar (ULBRICHT et al., 2014). Segundo Shimamoto (2010), os corantes naturais, disponíveis no mercado, possuem algumas desvantagens. Antocianinas por exemplo são flavonóides que são distinguidos pela sua estrutura. As cores violeta e vermelha das antocianinas são passíveis de oxidação e alteram com o pH, restringindo assim a sua aplicação em alimentos e bebidas ácidas. Essas características limitam o emprego desses aditivos durante o processamento, estocagem e aparência dos alimentos em que foram adicionados.

Nota-se um grande interesse no estudo das antocianinas em diversas áreas, como na saúde, devido ao seu grande potencial terapêutico, na indústria, com destaque para as aplicações na fabricação de vinhos e como corantes naturais, e também na área de ensino em química, onde servem como indicadores de pH.

Estruturalmente as antocianinas são glucósidos de polihidroxí ou polimetoxi glicosídicos derivados dos sais de 2-fenil-benzopirílio ou catião flavílio (ANDERSEN e ORDHEIM, 2006) e diferenciam-se pelo número de grupos hidroxilo presentes na molécula; pelo o grau de metilação destes grupos hidroxilo; pelo número, natureza e localização dos açúcares ligados à molécula e pelo número e natureza das cadeias alifáticas ou aromáticas esterificadas com os açúcares (CHOPRA e PANESAR, 2010). A estrutura química básica das antocianinas (Figura 1) é baseada em uma estrutura policíclica de quinze átomos de carbonos.



**Figura 1.** Estrutura química das antocianinas. Fonte: Aditivos & Ingredientes (2013)

Diversos fatores interferem na estabilidade das antocianinas, e vários exemplos de estudos a respeito são encontrados na literatura. Portanto, é primordial definir as condições de obtenção do pigmento, de forma que o mesmo apresente o mínimo de alterações em suas características. As antocianinas se apresentam mais estáveis sob condições ácidas, mas pode ocorrer degradação por vários mecanismos, iniciando com perda da cor, seguida do surgimento de coloração amarelada e formação de produtos insolúveis. A estabilidade da cor de antocianinas é dependente da estrutura e da concentração dos pigmentos, além de fatores como o pH, a temperatura e a presença de oxigênio. A degradação não causa apenas a diminuição da intensidade de cor, mas, conseqüentemente, também a perda do seu valor nutricional (SHEN et al., 2014; ARICI et al., 2016).

O aproveitamento das antocianinas em produtos alimentícios proporciona dificuldades devido à sua baixa estabilidade ao pH, presença de enzimas, temperatura de processamento, luz, e menor poder tintorial. Porém, intensifica uma coloração mais viva, principalmente em tons próximos ao vermelho em alimentos aquosos devido à sua fácil incorporação. Suas propriedades funcionais agregam valor ao produto, garantindo a qualidade final do mesmo, além de suas propriedades químicas e sensoriais desejáveis (FALCÃO et al., 2007). Esta instabilidade foi relatada por Jackman et al. (1987) quando do tratamento com calor ou devido ao armazenamento em que a antocianina manifestou mudança da pigmentação do azul para o amarelo.

As antocianinas são fortemente coloridas sob pH ácido, muitas apresentam uma ótima estabilidade na cor devido ao efeito intramolecular da acilação do ácido hidroxicinâmico. No entanto, a sensibilidade ao pH é o principal fator que limita o processamento e utilização das antocianinas, afetando a cor e a estabilidade química (CUNHA, 2014). A relação entre a estabilidade das antocianinas com o pH é relatada em estudos realizados por Xavier (2004) onde foi analisado pigmentos extraídos do repolho roxo (*Brassica oleracea*). Chigurupati et al. (2002) afirmam que o corante de repolho roxo pode ser comumente utilizado como indicador de pH em formulações farmacêuticas. Em baixos valores de pH (meio ácido) apresenta a coloração vermelha e em pH básico apresenta coloração azul escura.

Outro fator de grande importância na estabilidade das antocianinas é a temperatura, de modo que, à medida que se submete a solução de antocianinas a uma temperatura em torno de 25 °C, a sua degradação aumenta, e esta degradação é ainda mais acelerada quando se aumenta o pH do meio (CASTAÑEDA-OVANDO, 2009). A estabilidade das antocianinas em relação à temperatura está ligada diretamente ao grau de acilação (SAPERS et al., 1981). Ao estudarem

a estabilidade de antocianinas em vinhos, Buren et al. (1968), relataram que a cor manteve inalterada, por um período de 6 dias numa temperatura de 50 °C nos vinhos que continham pigmento acilado.

A presença de oxigênio no meio também é vista como um fator significativo na degradação de antocianinas, mesmo em condições favoráveis, na ausência de luz e em todos os valores de pH. Esta degradação ocorre por meio de um mecanismo de oxidação direta ou indireta dos constituintes do meio que reagem com as antocianinas. Jackman e Smith (1992) relatam que, precipitados e aparecimento de turbidez em sucos de frutas podem ser resultado da oxidação direta da base carbinol de antocianinas. Daravingas e Cain (1968), estudando a degradação do pigmento do suco de framboesa, afirmam que o segundo fator de maior importância, após o pH, na degradação do pigmento, era a presença do oxigênio molecular. Em todos os sistemas estudados, quando o nitrogênio foi usado em substituição ao oxigênio, a estabilidade da antocianina foi aumentada consideravelmente.

### **Copigmentação de antocianinas**

Apesar das antocianinas apresentarem uma potencial aplicação como corantes naturais, a sua utilização tem sido limitada devido ao seu comportamento quando interagem com outros compostos presentes na matriz alimentar e baixa estabilidade durante o processamento e armazenamento (RODRIGUEZ-AMAYA, 2016). A pesquisa sobre técnicas de estabilização de corantes naturais é de grande relevância, pois busca melhorar sua estabilidade ampliando seu uso e, assim, diminuindo seu custo (HAMERSKI et al., 2013).

A copigmentação pode ser descrita como o fenômeno que resulta da interação entre um pigmento e outro composto (co-pigmento), para formar uma associação molecular ou um complexo com cor (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009), que resulta no aumento da intensidade e da estabilidade da cor (CAVALCANTI et al., 2011). Esta reação de copigmentação pode ocorrer intra ou intermolecularmente (MORAIS et al., 2002) e, a estabilidade de cor aumenta devido à interação dos pigmentos com substâncias incolores, tais como flavonóides, alcalóides, ácidos orgânicos, entre outros (GRADINARU, 2003).

A reação de copigmentação é evidenciada por um aumento nos valores de absorvância, o qual é chamado de efeito hiperacrômico, bem como um deslocamento batocrômico, geralmente entre 5 e 20 nm ou mais, no comprimento de onda de máxima absorção do pigmento que é conferido por certos co-pigmentos (LU e FOO, 1999). Apesar da reação de copigmentação ser uma vantagem para a estabilidade das antocianinas, fatores como presença de etanol, luz, pH,

elevadas temperaturas e outros, influenciam diretamente na estabilidade desses compostos durante o período de armazenamento, embora a sua velocidade de degradação seja menor do que nas antocianinas sem co-pigmentos (CAVALCANTI et al., 2011).

Os ácidos orgânicos, tânico e gálico, apresentam capacidade de participar da reação de copigmentação com antocianinas e estão naturalmente presentes em uvas, vinhos e chás (PALMA et al., 2002).

### **Corantes alimentícios**

Aditivos alimentares que confere, intensifica ou restaura a cor de um alimento sem a finalidade de nutrir, os corantes, tem como objetivo principal tornar o alimento visualmente mais atraente aos olhos do consumidor. Segundo Tonial e Silva (2008) os corantes começaram a ser usados em alimentos na China, Índia e Egito cerca de 1500 a.C.

Uma grande porcentagem dos alimentos industrializados não apresenta cor, em outros casos, a coloração natural pode ser alterada ou destruída durante o processamento ou armazenamento do produto, tem-se então, a necessidade do uso do corante, geralmente no final do processamento, proporcionando um alimento com aspecto favorável aos olhos do consumidor. Os consumidores identificam a cor, o sabor e a textura como as essenciais características nos alimentos. Entre esses aspectos, é notório que, a cor seja vista como o mais decisivo e relevante para a aceitação global de um alimento, tendo em vista que, este aspecto é o primeiro contato do consumidor com o produto. Desde o começo de seu processamento na indústria alimentícia, até obtenção do produto final, há uma preocupação de se manter as suas cores naturais (COULTATE, 2004).

O crescimento da indústria alimentícia ocasionou a necessidade da produção de diferentes corantes, muitas vezes prevalecendo as razões estéticas, comprometendo assim a qualidade final do produto. No mercado estão disponíveis corantes sintéticos e naturais, sendo que os sintéticos apresentam menor custo de produção e maior estabilidade, bem como alto poder tintorial e custo relativamente baixo, no entanto, a lista de corantes sintéticos permitidos pela legislação brasileira encurta-se a cada dia em relação a sua toxicidade, sendo necessário novos estudos e tecnologias para uma alternativa saudável e eficiente na pigmentação dos produtos alimentares.

Segundo o artigo 10 do Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965 (BRASIL, 1977), existem três categorias de corantes permitidos para uso em alimentos: os corantes naturais, o corante caramelo e os corantes artificiais/sintéticos. Considera-se natural, o corante inócuo

extraído de substância vegetal ou animal. O corante caramelo é obtido a partir do aquecimento de açúcares a temperaturas superiores ao seu ponto de fusão. Já o corante artificial é a substância obtida por processo de síntese (com composição química definida).

### **Corantes artificiais**

O primeiro corante artificial, a malva ou malveína, foi desenvolvido no ano de 1856 pelo químico inglês William Henry Perkin, que trabalhando em seu laboratório e estudando a oxidação da Anilina com Dicromato de Potássio, ao descartar o precipitado resultante e lavando com álcool ele observou a formação de uma coloração púrpura que lembrava a cor da flor de malva (SOUZA, 2012; BARROS e BARROS, 2010). Com a descoberta dos corantes sintéticos para uso alimentício, houve um grande incentivo na busca de novas opções, isso porque os alimentos coloridos artificialmente apresentavam uma maior aceitação no mercado consumidor aumentando o interesse das indústrias pelo seu uso inclusive na tentativa de se mascarar produtos de baixa qualidade. Desde então, nos Estados Unidos e Europa muitos corantes foram desenvolvidos e lançados sem qualquer controle ou monitoramento. Em 1860, na Inglaterra, foi registrada a morte de duas pessoas que consumiram produtos coloridos com sulfato de cobre, substância usada para colorir de verde as conservas de picles, e chumbo vermelho que era adicionado aos queijos para realçar o alaranjado (PRADO e GODOY, 2007)

Em 1906, nos EUA foi feita a primeira legislação acerca da utilização de corantes na indústria alimentícia, já que ao final do século XIX eles eram mais de 90 (SOUZA, 2012; BARROS e BARROS, 2010) e até o início do século XX eram mais de 700 diversidades de corantes sintéticos, uma oferta de cores mais intensas e um baixo custo (BARROS e BARROS, 2010). Porém, tendo em vista que muitos deles causavam danos à saúde como anomalias, distúrbios cardíacos e câncer, apenas 7 destes foram aprovados (SOUZA, 2012).

No Brasil, é permitido o uso de apenas 14 corantes artificiais para alimentos e bebidas, sendo eles, Tartrazina, Amarelo de quinoleína, Amarelo Crepúsculo, Azorrobunina, Amaranto, Ponceau 4R, Eritrosina, Vermelho 40, Azul Patente V, Indigotina, Azul Brilhante, Verde Rápido, Negro Brilhante e Marrom HT (BRASIL, 1997). No intuito de preservar a saúde do consumidor, a ANVISA promulgou a Resolução nº 24, de 15 de fevereiro de 2005, que determina a utilização e os limites máximos desses aditivos (BRASIL, 2018). O fato de tais corantes sintéticos serem permitidos não anula seus perigos a saúde humana, que embora não sejam divulgados na embalagem, são descritos em artigos científicos.

De acordo com Moutinho (2017), a tecnologia desenvolvida por indústrias alimentícias na utilização de corantes artificiais está gerando preocupações quanto a segurança alimentar. Pesquisas estão sendo realizadas para investigar as consequências causadas pela ingestão desses aditivos, principalmente a reações tóxicas no metabolismo provocando alergias ou até mesmo a sua carcinogenicidade (POLÔNIO e PERES, 2009).

Ainda há uma resistência na substituição dos corantes artificiais por naturais, por questões relacionadas com a estabilidade. O segredo para o uso de corantes naturais está em saber como controlar e processar a matéria-prima nas etapas de extração, formulação e armazenamento do aditivo, para obter alto rendimento e qualidade do produto final (Concenço et al., 2015).

### **Liofilização**

Existem vários tipos de processo de secagem utilizados nas indústrias de alimentos: a secagem por convecção, condução, radiação, liofilização, leite fluidizado e secagem dielétrica, dentre elas se destaca a liofilização (OLIVEIRA, 2014). O tipo de secagem empregado em um alimento ou derivado depende, dentre outros fatores, do produto a ser desidratado, da sua constituição química e das características físicas do produto final desejado (PARK et al., 2014).

A secagem por liofilização ocorre quando o alimento congelado, isto é, quando todo o seu conteúdo de água está na forma de gelo, é submetido a condições de pressões muito baixas. O produto é colocado em câmaras herméticas, o ar de dentro é removido através de bombas de alto vácuo, criando a condição para que ocorra a sublimação da água. A água passa de seu estado sólido para o gasoso a temperaturas muito baixas e sem a presença de oxigênio, fatores muito favoráveis para a preservação das características nutricionais de um alimento (RATTI, 2001)

Muitos alimentos têm sido transformados em pó para serem adicionados em produtos de confeitaria e sucos, a fim de aumentar a quantidade de algum componente importante, como exemplo a adição da casca de uva em pó, rica em fibras e antioxidantes que foram acrescentadas em produtos de confeitaria (doces), para desenvolver um produto mais estável à temperatura ambiente (CAPPÀ et al., 2014).

Por ser um método mais brando de secagem, a liofilização é considerada uma boa alternativa na secagem de produtos com necessidade de preservação de substâncias sensíveis ao calor, como compostos voláteis e polifenólicos. Em estudos de secagem da casca de duas variedades de uva, Carménère e Cabernet Sauvignon, pelo método de liofilização e secagem

em estufa a 60 °C, o emprego da secagem à frio se mostrou menos agressiva, alcançando maior manutenção dos compostos voláteis e fenólicos ao final do processo (TORRES et al., 2010). Comportamento semelhante foi observado por Annegowda et al. (2014) na secagem de mamão, em diferentes estádios de maturação, com objetivo de estudar o efeito dos tratamentos de secagem, liofilização e secagem em forno, em relação a compostos polifenólicos e antioxidantes. O aquecimento suave da secagem pelo frio auxiliou na manutenção e aumento da quantidade de compostos bioativos, se mostrando o método mais efetivo.

Entre os produtos alimentícios que são conservados por liofilização destacam-se café em pó, mariscos, carne, peixe, ervas aromáticas, frutas e hortaliças (morangos, framboesas, aspargos), cogumelos, alimentos infantis, preparações (café com leite, sopas), leite, queijo, iogurte, ovo, condimentos e extratos solúveis. Também são submetidas ao processo, dietas completas (também chamadas de rações) onde podem se incluir refeições pré-cozidas para o uso militar, viagens espaciais e expedições e esportes específicos.

Ao estudar o efeito da liofilização sobre extratos de jabuticaba, Silva et al. (2010) constataram que a liofilização é uma alternativa viável para desidratação de extratos ricos em antocianinas, pois, diferente dos outros métodos de desidratação, conserva, em grande parte, as características sensoriais e nutricionais do produto. Declarando ainda que este método acarreta em baixa degradação de antocianinas.

Araújo (2014) avaliou os métodos de secagem para polpa de jambolão, a liofilização e o leite de jorro. Segundo o autor, o processo de liofilização preservou melhor as características da polpa in natura, apresentando teores de concentração de compostos fenólicos totais (CFT), antocianinas, proantocianidinas e ácido ascórbico maiores que os obtidos pelo produto seco em leite de jorro. Ao comparar o efeito da secagem de beterraba, Crocetti et al. (2016) utilizaram dois processos diferentes, secagem em estufa e liofilização. Os autores constataram que o pó obtido por liofilização manteve a coloração, sabor e odor muito semelhantes a da beterraba crua quando comparado as demais amostras que passaram pela secagem convectiva em secador de circulação de ar.

### **Adjuvantes de secagem**

Para que não haja problemas de alta higroscopicidade, faz-se necessário o uso de auxiliares de secagem durante a formulação, também chamados de carreadores ou material de parede, como os carboidratos complexos (amidos, maltodextrina, dextranas), celuloses, gomas, lipídios e proteínas (BARBOSA, 2010).

A escolha do adjuvante de secagem a ser utilizado deve levar em consideração diversos fatores, como: propriedades físicas e químicas da matéria-prima (porosidade, solubilidade) e do adjuvante (viscosidade, propriedades mecânicas, transição vítrea, capacidade de formação de filme), compatibilidade entre os materiais, mecanismo de controle do processo e fatores econômicos. O adjuvante utilizado deve ser insolúvel e não reativo com o material a ser seco (AZEREDO, 2005). De acordo com Lavoyer (2012) o uso de adjuvantes de secagem além de facilitar o processo de secagem, melhora a qualidade do produto final aumentando o tempo de prateleira e reduzindo custos de processos. Os carboidratos são os materiais mais utilizados devido à sua capacidade de se ligar a compostos de sabor, além de sua diversidade e baixo custo.

Devido à sua baixa viscosidade a altas concentrações, a maltodextrina têm sido estudada como possível substituta para a goma arábica. Além do baixo custo, apresenta baixa higroscopicidade, evita a aglomeração das partículas; possui efeito antioxidante e retém os voláteis na faixa de 65 a 80% (AZEREDO, 2005; OLIVEIRA et al., 2006).

Silva et al. (2013) estudaram a otimização dos efeitos de diferentes agentes de microencapsulação (maltodextrina, goma arábica) para a obtenção de pós com maior retenção de antocianinas, melhores características físico-químicas e menor perda de cor. Zea et al. (2013) prepararam comprimidos de frutas em pó inteiras liofilizadas (pitaia e goiaba) para avaliar, in vitro, a liberação de compostos ativos e analisar sua adequação e dissolução como uma bebida de fruta natural.

Costa et al. (2014) adicionaram maltodextrina à polpa de mamão para liofilização, o uso do adjuvante demonstrou efeito positivo na liofilização da polpa de mamão, apresentando uma boa estabilidade do pó e diminuição da higroscopicidade.

### 3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDILLE, M. H.; SINGH, R. P.; JAYAPRAKASHA, G. K.; JENA, B. S. Antioxidant activity of the extracts from *Dillenia indica* fruits. **Food Chemistry**, v. 90, n. 4, p. 891-896, 2005.
- ABIA - Associação Brasileira das Indústrias da Alimentação. Números do Setor - Faturamento 2016. São Paulo, SP. [Internet]. Disponível em: <http://www.abia.org.br/vsn/anexos/faturamento2016.pdf>. Acesso em: 10 nov. 2017.
- ABREU, H; FERREIRA, S, M, R. Extração e encapsulação de antocianinas de jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*), açaí (*Euterpe oleracea*) e uva Isabel (*Vitis labrusca*). In: Encontro de Engenharia e Tecnologia dos Campos Gerais, **Anais...** Curitiba, 2013.
- ANDERSEN, M. O.; MARKHAM, R. K. **Flavonoids: Chemistry, biochemistry, and applications**. 1ª edição. CRC Press. Nova Iorque. 1212 p. 2006.
- ADITIVOS E INGREDIENTES. Corantes naturais em bebidas. Nº96, março, 2013. p.24-27. Disponível em: [http://www.insumos.com.br/aditivos\\_e\\_ingredientes/materias/460.pdf](http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materias/460.pdf) Acesso em 09 abril 2016.
- ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos: uma breve revisão. Revista do **Instituto Adolfo Lutz**, v. 66, n.1, p. 232-240, 2007.
- ANNEGOWDA, H. V.; BHAT, R.; YEONG, K. J.; LIONG, M. T.; KARIM, A. A.; MANSOR, S. M. Influence of drying treatments on polyphenolic contents and antioxidant properties of raw and ripe papaya (*Carica Papaya* L.). **International Journal of Food Properties**, v. 17, n. 2, p. 283-292, 2014.
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Legislação - Resolução**. Disponível em: [http://www.anvisa.gov.br/anvisa/legis/resol/44\\_77.htm](http://www.anvisa.gov.br/anvisa/legis/resol/44_77.htm). Acesso em: 02/01/2018.
- ARAPITSAS, P.; TURNER, C. Pressurized solvent extraction and monolithic column HPLC/DAD analysis of anthocyanins in red cabbage. **Talanta**, v. 74, n.1, p. 1218-1223, 2008.
- ARAÚJO, A. L. M. **Polpa de jambolão (*Syzygium cumini*) desidratada por liofilização e secagem em leito de jorro: caracterização físico-química e funcional e impacto da secagem**. 2014. 92 f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2014.
- ARCHELA, E.; ANTONIA, L. H. D. Determinação de compostos fenólicos em vinho: uma revisão. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 34, n. 2, p. 193-210, 2013.
- ARICI, M.; KARASU, S.; BASLAR, M.; TOKER, O. S.; SAGDIC, O.; KARAAGACLI, M. Tulip petal as a novel natural food colorant source: Extraction optimization and stability studies. **Industrial Crops and Products**, v. 91, n. 1, p. 215-222. 2016.
- AZEREDO, H. M. C. Encapsulation: Applications to food technology. **Alimentos e Nutrição**, v. 16, n. 1, p. 89-97, 2005.

AZMIR, J.; ZAIDUL, I. S. M.; RAHMAN, M. M.; SHARIF, K. M.; MOHAMED, A.; SAHENA, F.; JAHURUL, M. H. A.; GHAFOR, K.; NORULAINI, N. A. N.; OMAR, A. K. M. Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 117, n. 4, p. 426-436, 2013.

BARBOSA, S. J. **Qualidade de suco de pó de mistura de frutas obtido por spray drying**. 2010. 107 p. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) - Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal no Semiárido, Universidade Estadual de Montes Claros, Minas Gerais, 2010.

BARROS, A. A. de; BARROS, E. B. de P. **A química dos alimentos: Produtos fermentados e corantes**. 1ª Edição, São Paulo, Sociedade Brasileira de Química, 2010.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria 540, de 27 de outubro de 1997. Aprova o Regulamento Técnico: Aditivos Alimentares - definições, classificação e emprego. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 1997. Acesso em: 01 de dezembro de 2017.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 44, de 1977. Estabelece as condições gerais de elaboração, classificação, apresentação, designação, composição e fatores essenciais de qualidade dos corantes empregados na produção de alimentos e bebidas. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 1978. Acesso em: 01 de dezembro de 2017.

BUREN, J. P. van; BERTINO, J. J.; SON, W. B. Stability of wine anthocyanins on exposure to heat and light. **American Journal Enology & Viticulture**, v. 19, n. 3, p. 147-154, 1968

CAPPA C.; LAVELLI, V.; MARIOTTI, M. **Fruit candies enriched with grape skin powders: physicochemical properties**. Department of Food, Environmental and Nutritional Sciences (DeFENS), Università degli Studi di Milano, via G. Celoria 2, 2013 Milan, Italy, 2014.

CARDOSO, L. M.; LEITE, J. P. V.; PELUZIO, M. C. G. Efeitos biológicos das antocianinas no processo aterosclerótico. **Revista Colombiana de Ciências Químico Farmacêuticas**, v. 40, n. 1, p. 116-138, 2011.

CASTAÑEDA-OVANDO, A.; PACHECO-HERNÁNDEZ, M.; PÁEZ-HERNÁNDEZ, M.; RODRÍGUEZ, J. A.; GALÁN-VIDAL, C. A. Chemical studies of anthocyanins: A review. **Food Chemistry**, v. 113, n. 1, p. 859-871. 2009.

CAVALCANTI, N. R.; SANTOS, T. D.; MEIRELES, A. A. M. Non-thermal stabilization mechanisms of anthocyanins in model and food systems - An overview. **Food Research International**. p. 499-509. 2011.

CHARRON, C. S.; CLEVIDENCE, B. A.; BRITZ, S. J.; NOVOTNY, J. A. Effect of dose size on bioavailability of acylated and nonacylated anthocyanins from Red Cabbage (*Brassica oleracea* L. var. capitata). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 5354-5362, 2007.

CHET, N. W. **Total phenolic and total flavonoids content of pitaya peels by water extraction.** 90 f. Tese (Bacharelado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química e Recursos Naturais, Universidade da Malaysia, Pahang, 2009.

CHIGURUPATI, N.; SAIKI, L.; GAYSER JÚNIOR, C. Evaluation of red cabbage dye as a potential natural color for pharmaceutical use. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 241, n.1, p.293-299, 2002.

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutas e hortaliças: fisiologia e manuseio.** 2005. 2ª Ed. Lavras, UFLA, 2005.

CHOPRA, K. H. E PANESAR, P. S. **Food chemistry.** 1ª edição. Alpha Science International. Oxford, 569 p. 2010.

CONCENÇO, F.; ROCHA, I. R. et al. Desenvolvimento e avaliação da qualidade da polpa e extrato de mirtilo (*Vaccinium myrtillus*) em pó. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 9, n. 1, p. 847-1859. 2015.

COSTA, J. P.; ROCHA, E. M. F. F.; COSTA, J. M. C. Study of the physicochemical characteristics of soursop powder obtained by spray-drying. **Food Science and Technology** (Campinas), v. 34, n. 4, p. 663-666, 2014.

COULTATE, T. P. **Alimentos: A química de seus componentes.** 3 ed, Porto Alegre: Artmed, 368p. 2004.

CROCETTI, A.; OGLEARI, C. H.; GOMES, G.; SARE, I.; CAMPOS, F. R.; BALBI, M. E. Determinação da composição centesimal a partir de dois métodos de secagem para a produção da farinha de beterraba (*beta vulgaris*, L. família *amaranthaceae*). **Visão Acadêmica**, Curitiba, v.17, n.4, p. 22-35, 2016.

CUNHA, A. P. da. **Farmacognosia e Fitoquímica** . Fundação Calouste Gulbenkian, 2014.

DARAVINGAS, G.; CAIN, R. F. Thermal degradation of black raspberry anthocyanin pigments in model system, **Journal of Food Science**, v. 33, n. 1, p. 138-142, 1968.

DEMBITSKY, V. M.; POOVARODOM, S.; LEONTOWICZ, H.; LEONROWICZ, M.; VEARASILP, S.; TRAKHTENBERG, S.; GORINSTEIN, S. The multiple nutrition properties of some exotic fruits: biological activity and active metabolites. **Food Research International**, v. 44, n. 1, p. 1671-1701, 2011.

DOMINGUINI, L.; BORGES, J. M.; SANTOS, M. D.; LEANDRO, F.P.; TOLEDO, A.L.S.; FIGUEIREDO, A.P. Estudo da estabilidade de antocianinas em diferentes alcoóis alifáticos para uso como indicador de pH. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 16, n. 1, p. 130-142, 2014.

FALCÃO A. P.; CHAVES, E. S.; KUSKOSKI E. M.; FETT, R.; FALCÃO, D. L.; BORDIGNON-LUIZ, T. Índice de polifenóis, antocianinas totais e atividade antioxidante de um sistema modelo de geleia de uvas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 3, p.637-642, 2007.

FALCÃO, L. D.; BARROS, D. M.; GAUCHE, C.; LUIZ, M. T. B. Copigmentação intra e intermolecular de antocianinas: Uma revisão. **Boletim do CEPPA**, v. 21, n. 1, p. 351-366. 2003.

FERREIRA, A. E.; FERREIRA, B. S.; LAGES, M. M. B.; RODRIGUES, A. A. F.; THÉ, P. M. P.; PINTO, N. A. V. D. Produção, caracterização e utilização da farinha de casca de jabuticaba em biscoitos tipo cookie. **Alimentação e Nutrição**, v. 23, n. 4, p. 603-607, 2012.

FILGUEIRA, F. A. R. **Novo manual de olericultura: Agrotecnologia moderna na produção e comercialização de hortaliças**, Viçosa: UFV, 2008. 421p.

FLETCHER, A. **Lycopene colorant achieves regulatory approval**. 2013. Disponível em: [http://www.foodnavigator.com/news/ng.asp?n=64939-lycored\\_lycopene-colour](http://www.foodnavigator.com/news/ng.asp?n=64939-lycored_lycopene-colour). Acesso em: 12. Dez.2016.

GOMES, L. M. M. **Inclusão de carotenoides de pimentão vermelho em ciclodextrinas e avaliação da sua estabilidade, visando aplicação em Alimentos**. 2012. 108 p. Dissertação, Faculdade de Farmácia, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2012.

GONÇALVES, R. **Estudo da inibição de tripsina por compostos fenólicos isolados de fontes naturais. Efeito anti nutricional de bebidas comuns**. 115 f. Dissertação de Mestrado. Universidade do Porto, Setembro, 2007.

GRADINARU, G.; BILIADERIS C. G.; KALLITHRAKAC, S.; KEFALASA, P.; GARCIA-VIGUERA, C. Thermal stability of Hibiscus sabdariffa L. anthocyanins in solution and in solid state: effects of copigmentation and glass transition. **Food Chemistry**, v. 83, n. 3, p. 423-436, 2003.

HAMERSKI, L.; REZENDE, M. J. C.; SILVA, B. V. Usando as cores da natureza para atender aos desejos do consumidor: Substâncias naturais como corantes na indústria alimentícia. **Revista Virtual de Química**, vol. 5, n.1, p. 394-420, 2013.

HARBORNE, J. B.; GRAYER, R. J. **The anthocyanins. In: The flavonoids: advances in research since 1980**. Chapman & Hall, London, p. 1-20, 1988.

HELENO, S. A.; MARTINS, A.; QUEIROZ, M. J. R. P.; FERREIRA, I. C. F. R. Bioactivity of phenolic acids: Metabolites versus parent compounds: a review. **Food Chemistry**, v. 173, n. 1, p. 501-513, 2015.

HUANG, W.; ZHANG, H.; LIU, W.; LI, C. Survey of antioxidant capacity and phenolic composition of blueberry, blackberry, and strawberry in Nanjing. **Journal of Zhejiang University - Science B**. Ed. 13, v. 2, pag. 94-102. 2012

JACKMAN, R. L.; SMITH, J. L. **Anthocyanins and betalains**. Natural Food Colorants. London: Blackie Academic. p.183-241, 1992.

JACKMAN, R. L.; YADA, R. Y.; TUNG, M. A. Anthocyanins as food colorants. A Review. **Journal Food Biochemistry**, v. 11, n. 1, p. 201-247, 1987.

- KATSUBE N.; IWASHITA K.; TSUSHIDA T.; YAMAKI K.; KOBORI M. Induction of apoptosis in cancer cells by bilberry (*Vaccinium myrtillus*) and the anthocyanins. **Journal Agriculture Food Chemistry**, v. 51, n. 1, p. 68-75, 2003.
- LAVOYER, F. C. G. **Estudo da secagem de polpa de coco verde e viabilidade de sua utilização na indústria**. 2012. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2012.
- LEE S, J.; UMANO, K.; SHIBAMOTO, T.; LEE, K. G. Identification of volatile components in basil (*Ocimum basilicum* L.) and thyme leaves (*Thymus vulgaris* L.) and their antioxidant properties. **Food Chemistry**, v. 91, n. 1, p. 131-137, 2005.
- LOPES, T. J.; QUADRI M. B.; QUADRI M.G.N. Estudo experimental da adsorção de antocianinas comercial de repolho-roxo em argilas no processo de batelada. **Brazilian Journal of Food Techonology**, v. 9, n. 1, p. 49-56, 2006.
- LOPES, T. J.; XAVIER, M. F.; QUADRI, M. G. N.; QUADRI, M. B. Antocianinas: uma breve revisão das características estruturais e da estabilidade. **Revista Brasileira Agrociência**, v. 13, n. 3, p. 291-297, 2016.
- LU, Y.; FOO, Y. The polyphenol constituents of grape pomace. **Food Chemical**, v. 65, n. 1, p. 1-8, 1999.
- LUCAS, C. D.; HALLAGAN, J. B.; TAYLOR, S. L. The role of natural color additives in food allergy. **Advances in Food & Nutrition Research**, v. 43, n. 1, p. 195-216, 2001.
- MALLACRIDA S. R.; MOTTA S. Antocianinas em suco de uva: composição e estabilidade. **Boletim do CEPPA**, v. 24, n. 1, p. 59-82, 2006.
- MENDONÇA, T. A.; Technological forecasting of the use in process of microalgae extraction of carotenoids aimed for supplies in nutrition and feed, **Revista Geintec**, v. 3, n. 5, p. 193-204, 2013.
- MORAIS, H.; RAMOS, C.; FORGÁCS, E.; CSERHÁTI, T.; OLIVIERA, J. Influence of storage conditions o stability of monomeric anthocyanins studied by reversed-phase high performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography B**, v. 770, n. 1, p. 290- 301, 2002.
- MOUTINHO, I. L. S.; BERTGES, L. C.; ASSIS, R. V. C. Prolonged use of food dye tartrazine (FD&C yellow nº5) and its effects on the gastric mucosa of Wistar rats. **Brazilian Journal of Biology**, v. 67, n.1, p. 141-145. 2017.
- OLIVEIRA, F. M. N.; FIGUEIREDO, R. M. F. de; QUEIROZ, A. J. de M. Análise comparativa de polpas de pitanga integral, formulada e em pó. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 8, p. 25-33, 2006.

- OLIVEIRA, G. S. Caracterização e comportamento higroscópico do pó da polpa de cajá liofilizada. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 10, p. 1059-1064, 2014.
- PALMA, M.; PIÑERO, Z.; BARROSO, C. G. n-line pressurized-fluid extraction-solid phase extraction for determining phenolic compounds in grapes. **Journal of Chromatography B**, v. 96, n. 1, p. 1-6, 2002.
- PARK, K. J.; PARK, P. J.; ALONSO, L. F. T.; CORNEJO, F. E. P.; FABBRO, I. M. D. Secagem: Fundamentos e equações. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 16, n. 1, p. 93-127, 2014.
- POLÔNIO, M. L.; PERES, F. Consumo de aditivos alimentares e efeitos à saúde: desafios para a saúde pública brasileira. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 25, n. 8, p.1653-1666, 2009.
- PRADO, M. A.; GODOY, H. T. **Teores de corantes artificiais em alimentos determinados por cromatografia líquida de alta eficiência**. Química Nova, v. 30, n. 2, p. 268-273, 2007.
- RATTI, C. Hot air and freeze-drying of high-value foods: a review. **Journal of Food Engineering**, v.49, n.1, p.311- 319, 2001.
- ROCHA, M. S. **Compostos bioativos e antioxidantes (in vitro) de frutos do cerrado Piauiense**. 2011. 93f. Dissertação (Mestre em Alimento e Nutrição). Programa de pós-graduação em alimentos e nutrição, Universidade Federal do Piauí, Piauí, 2011.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D. **Natural food pigments and colorants**. In: Marangoni, G. A. Food chemistry and biochemistry. Current opinion in food science. Elsevier. v. 7, p. 20-22, 2016.
- RUIZ JUNIOR, E. C. R.; GONÇALVES, F. M.; MICHELAN, K. S.; HORA, R. C. da. Avaliação fitotécnica de plantas de repolho roxo cultivadas sob diferentes densidades e fontes de nitrogênio. **Cultivando o Saber**, v. 5, n. 4, p. 124-132, 2012.
- SAPERS, G. M.; TAFFER, I.; ROSS, L. R. et al., Functional properties of a food colorant prepared from red cabbage. **Journal of Food Science**, v. 46, n. 1, p. 105-109, 1981.
- SHAHIDI, F.; NACZK, M. **Food phenolics: Sources, chemistry, effects and applications**. 1ºed. Lancaster: Technomic Publishing Co, Inc., 331p. 1995.
- SHEN, Y. ZHANG, X.; PRINVAWIWATKUL, W.; XU, Z. Simultaneous determination of red and yellow artificial food colourants and carotenoid pigments in food products. **Food Chemistry**, v. 157, n. 1, p. 553- 558, 2014.
- SHIMAMOTO, G. G.; ROSSI, A. V. Antocianinas e gelo seco para visualizar equilíbrios ácido/base numa abordagem contextualizada. **Educación Química**, v. 7, n. 3, p.31-36, 2010.
- SILVA, G. J. F.; CONSTANT, P. B. L.; FIGUEIREDO, R. L.; MOURA, S. M. Formulação e estabilidade de corantes de antocianinas extraídas das cascas de jabuticaba (*myrciaria ssp.*) **Brazilian Journal of Food and Nutrition**, v. 21, n. 3, p. 429-436. 2010.

- SILVA, P. I.; STRINGHETA, P. C.; TEÓFILO, R. F.; OLIVEIRA, I. R. N. de. Parameter optimization for spray-drying microencapsulation of jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba*) peel extracts using simultaneous analysis of responses. **Jornal of Food Engineer.**, v. 117, n. 1, p. 538-544, 2013.
- SOARES, L. R.; PEREIRA, D. C.; MONTEIRO, V.H.; SOUZA, C. H. W.; KLEIN, M. R.; SILVA, M. J.; LORIN, H. F.; COSTA, L. A. Avaliação de substratos alternativos para produção de mudas de repolho. **Revista Brasileira de Agroecologia**, v. 4, n. 1, p. 1780-1783, 2009.
- SOUSA, J. B. A. S. P. **Atividade biológica de derivados do ácido caféico: efeito antioxidante e anti-inflamatório**. 96 f. Dissertação de Mestrado. Universidade do Porto. Porto, 2008
- STINTZING, F. C.; SCHIEBER, A.; CARLE, R. Phytochemical and nutritional significance of cactus pear. **European Food Research and Technology**, v.212, n.1, p.396-407, 2001.
- STOCLET, J. C.; CHATAIGNE, T.; NDIAYE, M.; OAK, M. H.; BEDOUI, J.; CHATAIGNEAU, M.; SCHINI-KERTH, V.B. Vascular protection by dietary polyphenols. **European Journal of Pharmacology**, v. 500, n. 1, p. 299-313, 2004.
- TONIAL, I. B.; SILVA, E. L. **A química dos corantes naturais: Uma alternativa para o ensino de química**. UEM - Universidade Estadual de Maringá, 2008.
- TORRES, C. de; DÍAZ-MAROTO, M. C.; HERMOSÍNGUTIÉRREZ, I.; PÉREZ-COELHO, M. S. Effect of freeze-drying and oven-drying on volatiles and phenolics composition of grape skin. **Analytica Chimica Acta**, v. 660, p. 177-182, 2010.
- ULBRICHT, C.; BASCH, E.; CHEUGN, L.; GOLDBERG, H.; HAMMERNESS, P.; ISAAC, R.; KHALSA, K. P.; ROMM, A.; RYCHLIK, I.; VARGHESE, M.; WEISSNER, W.; WINDSOR, R. C.; WORTLEY, J. An evidence-based systematic review of elderberry and elderflower (*Sambucus nigra*) by the natural standard research collaboration. **Journal of Dietary Supplements**, v. 11, n. 1, p. 80-120. 2014.
- VERMERRIS, W. E.; NICHOLSON, R. **Phenolic compound biochemistry**. 1ª edição. Springer. 284 p. 2006.
- VOLP, A. C. P.; RENHE, I. R. T.; BARRA, K.; STRINGUETA, P. C. Flavonóides antocianinas: características e propriedades na nutrição e saúde. **Revista Brasileira de Nutrição Clínica**, v. 23, n. 1, p. 141-149, 2008.
- WANG, J.; MAZZA, G. Effects of anthocyanins and other phenolic compounds on the production of tumor necrosis factor alpha in LPS/IFN-gamma-activated RAW 264.7 macrophages. **Journal Agriculture Food Chemistry**, v. 50, n. 1, p. 4183-4189, 2002.
- XAVIER, M. F. **Estudo da extração de antocianinas em colunas recheadas**. Florianópolis, 120 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.
- ZEA, L. P.; YUSOF, Y. A.; AZIZ, M. G.; LING, C. N.; AMIN, N. A. M. Compressibility and dissolution characteristics of mixed fruit tablets made from guava and pitaya fruit powders. **Powder Technology**, v. 247, p. 112-119, 2013.

## **Caracterização físico-química de repolho roxo (*Brassica oleracea*) e obtenção de extrato antociânico**

**RESUMO:** Objetivou-se determinar as características físico-químicas do repolho roxo *in natura* e obter um extrato alcoólico rico em antocianinas. As análises físico-químicas realizadas foram: pH; sólidos solúveis totais (SST); acidez total titulável (ATT em % ácido cítrico); teor de água (%); cinzas (%) e vitamina C (mg/100 g). As características de cor por obtenção dos parâmetros luminosidade (L\*), intensidade de vermelho (+a\*) e intensidade de amarelo (+b\*), análise física de atividade de água (a<sub>w</sub>) a 25 °C e química de antocianinas e flavonóides. O teor de água encontrado, de 92,72%, elevado por ser o repolho uma hortaliça rica em água; os sólidos solúveis concentraram-se na forma do extrato, apresentando 3 vezes maiores que o valor encontrado no repolho *in natura*; o pH diminuiu com a correção do extrato, elevando-se a acidez, contribuindo assim para uma super pigmentação do extrato. Verificou-se ótima quantidade de vitamina C, 84,65 mg/100 g, bem como a presença de antocianinas com valor de 17,43 mg/100g. Conclui-se que o repolho possui grande potencial de transformação em subprodutos valiosos para a indústria alimentícia.

**Palavras-chave:** bioativos, flavonóides, antocianinas.

## **Physical-chemical characterization of purple cabbage (*Brassica oleracea*) and obtaining antocianic extract**

**ABSTRACT:** The objective was to determine the physicochemical characteristics of fresh red cabbage and to obtain an alcoholic extract rich in anthocyanins. The physicochemical analyzes performed were: pH; total soluble solids (TSS); total titratable acidity (ATT in% citric acid); water content (%); ash (%) and vitamin C (mg / 100 g). The color characteristics by obtaining the parameters brightness (L \*), intensity of red (+ a \*) and intensity of yellow (+ b \*), physical analysis of water activity (a<sub>w</sub>) at 25 °C and anthocyanin chemistry and flavonoids. The water content of 92.72% is high because the cabbage is a vegetable rich in water; soluble solids were concentrated in the form of the extract, 3 times higher than the value found in fresh cabbage; The pH decreased with the correction of the extract, increasing the acidity, thus contributing to a super pigmentation of the extract. An excellent amount of vitamin C, 84.65 mg / 100 g, as

well as the presence of anthocyanins with a value of 17.43 mg / 100g were found. It is concluded that cabbage has great potential for transformation into valuable by-products for the food industry.

**Key words:** bioactive, flavonoids, anthocyanins

## 1. INTRODUÇÃO

A grande preocupação da sociedade atualmente está voltada para as doenças adquiridas com a acumulação dos compostos tóxicos no organismo. Sabe-se que essas doenças têm de fato um poder devastador quando descobertas tardiamente. Um exemplo desses compostos são os corantes artificiais presentes nos alimentos industrializados, que em muitas vezes são empregados apenas por questões de hábitos alimentares.

As pesquisas recentes na área de alimentos estão voltadas para produtos mais saudáveis, derivados de elementos naturais e que possam ser empregados nos processamentos visando à máxima satisfação além de contribuir para a saúde e bem-estar do consumidor. É com base nessas necessidades que os vegetais entram como grandes fontes de vitaminas e minerais, além de pigmentos que quando em forma de extratos ou outros, possam se tornar subprodutos também de aplicação na área alimentícia. Desse modo o repolho roxo mostra-se como boa opção principalmente por ser rico em antioxidantes do tipo antocianinas, pigmentos naturais que podem ser usados como corantes (FOGAÇA, 2017).

O repolho (*Brassica oleracea* var. *capitata*) é, entre as variedades botânicas *Brassica Oleracea*, a de maior importância econômica, sendo, no Brasil, a brassicácia mais consumida (SOARES et al., 2009). O repolho roxo é rico em antocianinas, em média 24,36 mg/100 g (TEIXEIRA et al., 2008), do tipo cianidina-3-soforosídeo-5-glicosídeo acilado com malonil, p-cumaroil, di-p-cummaroil, feruloil, diferuloil, sinapoil e ésteres de disinapoil (JACKMAN e SMITH, 1992; HRAZDINA et al., 1977).

A palavra *anthos* (flor) e *kyanos* (azul) é de origem grega e antocianinas são pigmentos vegetais, sendo o segundo mais importante, ficando atrás somente da clorofila (BRIDLE e TIMBERLAKE, 1997). São compostos instáveis por serem cátions *flavinium* extremamente reativos, mais estáveis em meios ácidos, se complexando com íons metálicos e diferenciam-se pelo número de grupos hidroxilo presentes na molécula; pelo grau de metilação destes grupos hidroxilo; pelo número, natureza e localização dos açúcares ligados à molécula e pelo número e natureza das cadeias alifáticas ou aromáticas esterificadas com os açúcares (CHOPRA e PANESAR, 2010).

As antocianinas são ainda o grupo de pigmentos mais solúveis em água dentre os outros no meio vegetal (TEIXEIRA et al., 2008). São altamente sensíveis a luz, temperatura e pH, sendo o último, o fator que afeta diretamente a cor e a estabilidade (MALIEN-AUBERT et al., 2011). Na área de alimentos e suas tecnologias as antocianinas são de grande interesse na aplicação de corantes naturais e como antioxidantes. Atuam na prevenção da oxidação e peroxidação dos lipídeos (DEGÁSPARI e WASZYNSKYJ, 2004).

Para a obtenção de um extrato antociânico para fins alimentícios é necessário que se leve em consideração o tipo de solvente empregado no processo de extração. Pesquisas mostram que um solvente orgânico muito utilizado em indústria que processa o corante de urucum é o etanol, pela facilidade de sua obtenção e devido ao baixo custo, comparando com outros solventes. Apresenta outras características favoráveis como: disponibilidade, baixa toxicidade, baixo ponto de ebulição e propriedades bactericidas (PRENTICE-HERNANDEZ; RUSIG, 1992). Taham et al. (2014), estudando diferentes tecnologias para extração da bixina do urucum concluiu que o etanol foi o solvente mais eficiente, obtendo os maiores percentuais desse composto. De acordo com Lopes et al. (2000), alguns métodos de extração de pigmentos empregam metanol, obtendo um ótimo rendimento. Entretanto, esse solvente não é aconselhável para a aplicação na área de alimentos devido sua toxicidade. Valduga et al. (2008) estudaram o solvente com solução hidroalcoólica variando sua concentração.

As indústrias de todos os setores sofrem mudanças contínuas a fim de oferecer ao seu público produtos inovadores e que sigam as tendências, no caso da indústria alimentícia isso também vem ocorrendo e de maneira revolucionária, buscando fontes naturais que possam suprir as necessidades dos consumidores, agredindo menos a natureza e utilizando menos as fontes sintéticas.

Pensando nisso, o presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de determinar as características físico-químicas do repolho roxo *in natura* e obter de um extrato rico em antocianinas.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **Obtenção e processamento da matéria-prima**

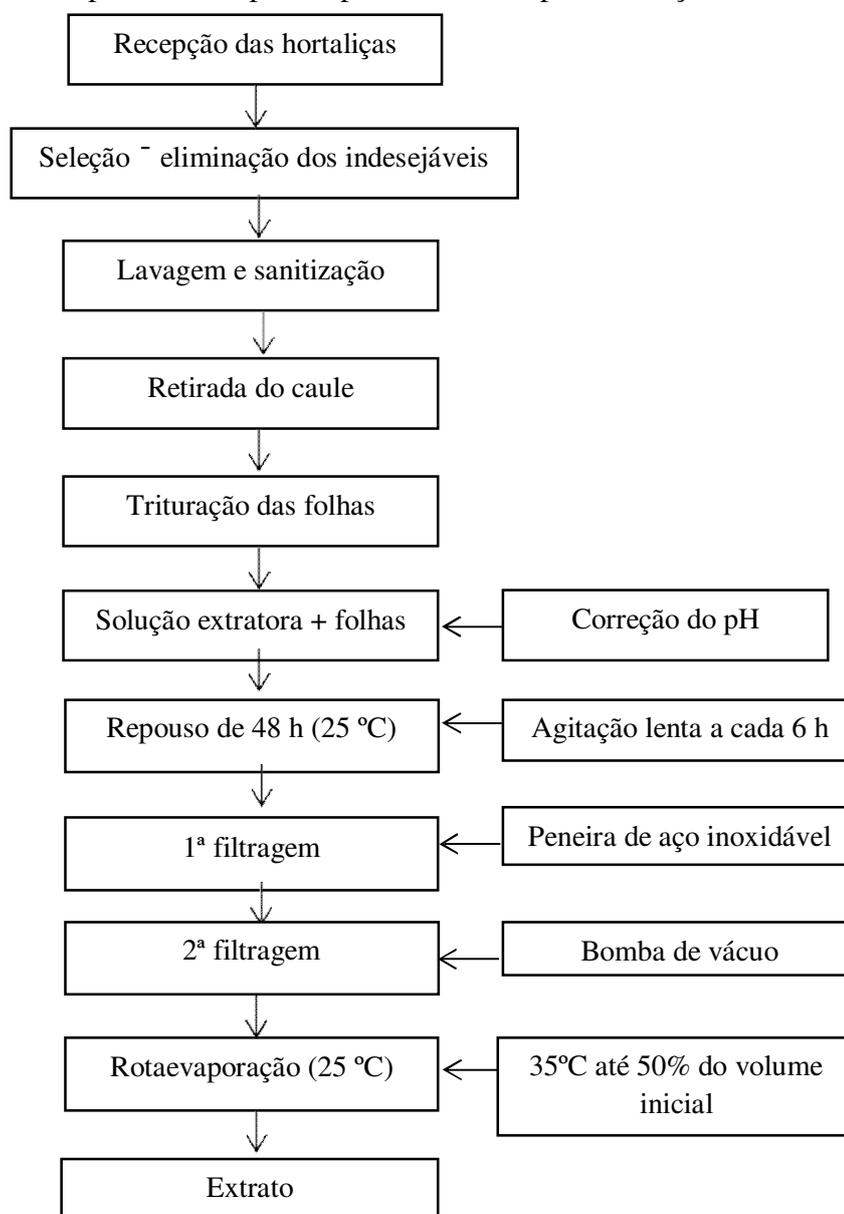
As hortaliças foram adquiridas em estágio de maturação comercial, provenientes da zona rural do município de Lagoa Seca, PB, e transportadas em caixas de polietileno para o Laboratório de Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas (LAPPA) do Centro de Tecnologia e Recursos Naturais (CTRN), onde foram recepcionadas e selecionadas, separando as sadias das defeituosas, seja por ataque de insetos ou por alterações no momento

da colheita. Após a seleção, foi realizada a lavagem e sanitização das folhas, que foram submersas em solução de hipoclorito de sódio a 200 mg/L (cloro livre) por 20 min, posteriormente imersas em água potável para o enxágue.

As folhas de repolho roxo foram trituradas em processador de alimentos e posteriormente, acondicionadas em embalagens laminadas flexíveis com capacidade para 500 g e armazenadas a -18 °C em freezer doméstico até o momento do processamento e das análises.

### Obtenção do extrato de antocianinas do repolho roxo

Na Figura 1 estão expostas as etapas do processamento para obtenção do extrato.



**Figura 1.** Etapas de obtenção do extrato de antocianinas de repolho roxo

O extrato de antocianinas foi obtido a partir das folhas trituradas do repolho roxo, Figura 1, na proporção de uma parte de hortaliça para duas partes da solução extratora constituída por álcool etílico 70% acidificado com ácido clorídrico 1,0 N até pH 3,0. O material foi macerado e mantido por 48 h a temperatura de 25 °C, em recipiente de vidro com tampa e recoberto por papel alumínio, sendo homogeneizado por agitação manual e lenta a cada 6 h. Após esse período, o material foi filtrado em peneira de aço inoxidável e transferido para recipientes de vidro âmbar, que foram mantidos a 4 °C até o momento da filtragem a vácuo com papel de filtro whatman nº 2 e funil de Büchner. Com o extrato livre de sólidos, realizou-se a rotaevaporação a vácuo numa temperatura de 35 °C até eliminação total do álcool, cerca de 50% do volume inicial. Após a concentração, o extrato foi transferido para recipientes de vidro âmbar envoltos em papel alumínio e mantidos sob refrigeração até o momento das análises.

#### **Análises físico-químicas do repolho roxo e do extrato antociânico**

As análises físico-químicas das hortaliças *in natura* foram realizadas em triplicata de acordo com o IAL (2008) no Laboratório de Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas (LAPPA) da Unidade Acadêmica de Engenharia Agrícola (UFCG) as quais foram: pH; sólidos solúveis totais (SST); acidez total titulável (ATT em % ácido cítrico); teor de água (%) em estufa à vácuo a 105 °C; cinzas (%) em mufla a 550 °C, e vitamina C (mg/100 g) por titulometria. As características de cor foram avaliadas através de um espectrofotômetro portátil Hunter Lab Mini Scan XE Plus, modelo 4500 L, com obtenção dos parâmetros luminosidade (L\*), intensidade de vermelho (+a\*) e intensidade de amarelo (+b\*). A atividade de água ( $a_w$ ) a 25 °C, foi medida em um instrumento digital Aqua-Lab 3TE fabricado pela Decagon Devices Inc., EUA.

A determinação de antocianinas foi de acordo com o método descrito por Francis (1982), e a leitura dos resultados feitos em espectrofotômetro UV-VIS (AGILENT 8453) a um comprimento de onda de 535 nm de absorvância, os resultados expressos em mg/100 g.

Para caracterização do extrato de antocianinas obtido do repolho roxo, utilizou-se os parâmetros: pH, acidez, sólidos solúveis totais (SST), antocianinas, flavonóides e características de cor.

Para análise estatística dos dados foram usados delineamento inteiramente casualizado (DIC) no software ASSISTAT versão 7.7 Beta (SILVA e AZEVEDO, 2009), com uso da comparação entre médias por meio do teste Tukey.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades físico-químicas do repolho roxo *in natura* estão apresentadas na Tabela 1, enquanto que a Tabela 2 traz as propriedades físico-químicas do extrato de antocianinas de repolho roxo.

Observa-se que o valor de teor de água obtido de 92,72% aproximou-se bastante do resultado encontrado por Lins et al. (2016), que foi de 94,8% quando caracterizaram repolho roxo *in natura* e próximo aos valores do estudo feito por Unicamp (2011) de 90,1%. Pereira et al. (2016) ao caracterizarem hortaliças, obtiveram um valor de 97,89% de teor de água para acelga. Sabe-se que o percentual de água elevado em um alimento requer cuidado, pois a grande quantidade de água leva ao surgimento de microrganismos que podem propagar a deterioração dos alimentos.

Os sólidos solúveis obtidos em °Brix no presente trabalho foi de 5,0 para o repolho *in natura* e 18,7 para o extrato. Percebe-se um grande aumento dos valores no extrato, devendo-se isso ao fato do mesmo está de forma concentrada, já que passou por processo de rotaevaporação. Ainda de acordo com Santos et al. (2004), os teores de sólidos solúveis podem variar por fatores edafoclimáticos ou pela adição de água, o que dilui e causa menor concentração. Coutinho (2002) observou um valor inferior para o extrato de 6,6, enquanto que Rinaldi et al. (2009) obtiveram um valor semelhante ao do presente trabalho de 5,0 °Brix.

O pH é um dos principais fatores que limitam o processamento e utilização das antocianinas, comprometendo a estabilidade química e a cor dos pigmentos (ALMEIDA et al., 2012). Já a acidez de acordo com Dantas (2010), o teor de ácido cítrico é determinado pelo estágio de maturação do vegetal, ou seja, a medida que o fruto/hortaliça amadurece, decresce o teor de ácido cítrico. Ainda de acordo com Chitarra e Chitarra (2005) a tendência é que ao ponto que a acidez diminua o pH aumenta, e tal comportamento pode-se observar neste estudo, onde no repolho *in natura* o pH e acidez 6,64 e 0,36 respectivamente e no extrato antociânico tem-se pH e acidez 2,77 e 0,42 respectivamente. Quando comparado aos resultados de outros autores, observa-se o mesmo comportamento em estudos de Santos et al. (2013) que realizaram a caracterização físico-química do repolho roxo e de extrato concentrado, porém os valores obtidos neste estudo são muito superiores em relação principalmente ao repolho *in natura* quando comparados aos dos autores supracitados que foi 5,91 e 0,03% de pH e acidez respectivamente e 4,32 e 0,009% para o extrato.

O teor de cinzas presentes em uma amostra identifica um percentual de minerais ali contidos. As cinzas mostram sua importância baseada no valor nutricional do alimento, já que

um alimento rico é aquele que contém vitaminas e minerais essenciais a dieta humana (ZAMBIAZI, 2010).

**Tabela 1.** Caracterização físico-química do repolho roxo *in natura*

<b>Parâmetros</b>	<b>Média e desvio padrão</b>
Teor de água (% b.u.)	92,72 ± 0,08
Sólidos solúveis (°Brix)	5,00 ± 1,00
Acidez total titulável (% ác. cítrico)	0,36 ± 0,00
Ácido ascórbico (mg ácido ascórbico/100 g)	54,65 ± 2,78
Cinzas (%)	1,89 ± 0,00
pH	6,64 ± 0,00
Atividade de água (aw)	0,995 ± 0,00
Luminosidade	28,68 ± 0,78
Intensidade de vermelho a*	23,60 ± 0,68
Intensidade de amarelo b*	-15,01 ± 0,48
Antocianinas (mg/100 g)	21,47 ± 0,10

Neste trabalho obteve-se para o repolho roxo *in natura* um teor de cinzas de 1,89%, superior ao valor da TACO (2011) para repolho roxo cru 0,7%. Outros autores como Oliveira et al. (2014) quantificaram cinzas para jambu com valor de 1,35% enquanto que Pereira et al. (2016) ao analisarem acelga, alface e couve, que são hortaliças folhosas menos comum na região do Nordeste, encontraram valores de 0,52, 1,35 e 1,61%, respectivamente, sendo esses dois últimos próximos ao encontrado neste trabalho.

O teor de vitamina C quantificado para o repolho *in natura* obteve um valor de 54,65 mg/100 g enquanto Almeida et al. (2015) obtiveram 46,32 mg. A vitamina C é um fortalecedor das defesas do organismo e poderoso antioxidante com a capacidade de anular a ação dos radicais livres. De acordo com Vanucchi (2012), a dose diária recomendada é de 25 a 35 mg de ácido ascórbico, desse modo, o repolho roxo *in natura* mostra-se como uma excelente fonte dessa vitamina.

As coordenadas L, a\* e b\*, relacionadas com a cor da amostra, diz que: L são os valores que representam a luminosidade numa escala que vai de 0 a 100, quanto mais próxima de 100 mais clara e luminosa a amostra será. O a\* e b\* correspondem a intensidade de vermelho e

verde e amarelo e azul, respectivamente. No presente estudo, foram obtidos os valores de 28,68 para L, 23,60 para a\* e -15,01 para b\* para o repolho *in natura* e 20,90 para L, 45,75 a\* e -1,17 b\* para o extrato. Observa-se uma perda de luminosidade e a redução da intensidade de azul quando é relacionado o repolho *in natura* com o extrato. O parâmetro a\*, observa-se um elevado aumento, isso deve-se ao fato de o extrato ter tido o pH corrigido com ácido, o que se explica, segundo Mazza e Brouillard (1987), porque em soluções ácidas as antocianinas se superpigmentam e apresentam-se mais vermelhas. De acordo com Oliveira et al. (2009) a coloração natural se altera durante o processamento ou armazenamento do produto.

Almeida et al. (2015) obtiveram valores de 6,58 e 4,58 mg/100 g de antocianinas para repolho roxo *in natura* e extrato, valores inferiores aos encontrados no presente estudo de 21,47 e 17,43 mg/100 g para *in natura* e extrato, respectivamente. Machado et al. (2015) obtiveram 118,84 mg/100 g de antocianinas em uvas Isabel enquanto Kato et al. (2012) observaram 99,8 mg/100 g de antocianinas no extrato alcoólico da mesma uva e Teixeira et al. (2008) obtiveram 56,75 mg de antocianinas no método de pH diferencial em cascas de berinjela. Uma possível razão para variações nos resultados pode decorrer de diferenças entre os métodos empregados.

**Tabela 2.** Caracterização físico-química do extrato de antocianinas de repolho roxo

Análises	Média e desvio padrão
Antocianinas (mg/100 g)	17,43 ± 0,02
Flavonóides (mg/100 g)	7,09 ± 0,03
Acidez total titulável (% ácido cítrico)	0,42 ± 0,00
Luminosidade	20,90 ± 0,11
Intensidade de vermelho a*	45,74 ± 0,24
Intensidade de amarelo b*	1,17 ± 0,03
pH	2,77 ± 0,01
Sólidos solúveis (°Brix)	18,7 ± 1,00

No presente estudo é notável uma redução do teor de antocianinas no extrato em relação ao *in natura* e isso deve-se ao fato de serem sensíveis a luz, temperatura e oxigênio, podendo ter tido seu teor reduzido durante o processamento para a obtenção do extrato. As antocianinas são antioxidantes naturais e alvo de muitas pesquisas científicas atualmente.

No presente estudo, os flavonóides foram quantificados para o extrato obtendo-se um valor de 7,09 mg/100 g, valor esse que se aproxima do obtido por Savi et al. (2017), quando quantificaram 10,06 mg/100 g para cebola in natura.

#### **4. CONCLUSÃO**

Conclui-se que o repolho roxo é uma excelente fonte de minerais e vitamina C, podendo ser consumido preferencialmente in natura para melhor aproveitamento desses benefícios;

O extrato de antocianinas extraídas do repolho roxo possui excelente poder tintorial e de pigmentação, podendo ser uma alternativa para produção de corante natural.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, J. C.; SEVERO, D. S.; ARAUJO, A. S.; CORDEIRO, M. A. S.; DEODATO, J. N. V. Obtenção de corante do repolho roxo (*Brassica oleracea*) por dois métodos de extração. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 10, n. 3, p. 47-51, 2015.
- ÁVILA, M. F.; LIMA, L. L. C.; LOPES, T. J. Adsorção do corante de repolho roxo através de carvão da casca de pequi (*caryocar brasiliense*). **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 9, n. 2, p. 1561-1573, 2015.
- BRIOLE, P.; TIMBERLAKE, C. F. Anthocyanins as natural food colours-selected aspects. **Food Chemistry**, v. 58, n. 1-2, p. 103-109, 1997.
- CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutos e hortaliças: Fisiologia e manuseio**. Lavras: ESAL/FAEPE, 2005. 293 p.
- CHOPRA, K. H. E PANESAR, P. S. **Food chemistry**. 1ª edição. Alpha Science International. Oxford, 569 p. 2010.
- COUTINHO, M. R. **Obtenção de antocianinas em pó provenientes do repolho roxo (*Brassica oleracea*)**. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC. 2002.
- DANTAS, R. L. Perfil da qualidade de polpas de fruta comercializadas na cidade de Campina Grande/PB. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 5, n. 5, p. 61-66, 2010.
- DEGÁSPARI, G. H.; WASZCZYNSKYJ, N. Propriedades antioxidantes de compostos fenólicos. **Revista Visão Acadêmica**, v. 5, n. 1, p. 33-40, 2004.
- FOGAÇA, J. **Indicador ácido-base com repolho roxo**. Manual da química. Disponível em: [manualdaquimica.uol.com.br/experimentos-quimica/indicador-acido-base-com-repolhoroxo.html](http://manualdaquimica.uol.com.br/experimentos-quimica/indicador-acido-base-com-repolhoroxo.html). Acesso em 28/12/2017.
- FRANCIS, F. J. **Analysis of anthocyanins**. In: MARKAKIS, P. (ed.) Anthocyanins as food colors. New York: Academic Press. p. 181-207. 1982.
- HRAZDINA, G.; IREDALE, H.; MATTICK, L. R. Anthocyanin composition of *Brassica oleracea* cv. Red Danish. **Phytochemistry**, v. 16, n. 1, p. 297-299. 1977
- IAL - Instituto Adolfo Lutz. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos do Instituto Adolfo Lutz**. 4 ed. São Paulo, 2008.
- JACKMAN, R. L.; SMITH, J. L. **Anthocyanins and betalains. Natural food colorants**. London: Blackie Academic. p.183-241, 1992.
- KATO, C. G.; TONHI, C. D.; CLEMENTE, E. Antocianinas de uvas (*Vitis vinifera* L.) produzidas em sistema convencional. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 6, n. 2, p. 809-821, 2012.

- LINS, A. D. F.; SILVA, F. B.; NUNES, J. S.; ROCHA, A. P. T.; ARAUJO, G. T. Influência da temperatura de secagem em leito de jorro sob as características físico-químicas do repolho roxo. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 11, n. 2, p. 5-8, 2016.
- LOPES, R. M.; OLIVEIRA, T. T.; NAGEM, T. J.; PINTO, A. S. Flavonóides. **Biotecnologia, Ciência & Desenvolvimento**, v. 3, n. 14, p. 18-22, 2000.
- MACHADO, V. A.; SOUZA, A. J.; NOVAES, R. S. Estudo cinético da secagem da uva Isabel para produção de uva passa. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 10, n. 1, p. 47 - 51, 2015.
- MALIEN-AUBERT, C.; DANGLES, O.; AMIOT, M. J. Color stability of commercial anthocyanin: based extract in relation of the phenolic composition. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 170-176, 2001.
- MAZZA, G.; BROUILLARD, R. Recent developments in the stabilization of anthocyanins in food products. **Food Chemistry**, v. 25, n. 1, p. 207-225, 1987.
- OLIVEIRA, D. C. R.; SOARES, E. K. B.; FERNANDES, H. R.; BRASIL, L. S. N. Elaboração e caracterização físico-química, microbiológica e sensorial de pasta de alho condimentada com jambú (*spilantes oleraceae* L.) desidratado. **Revista Scientia Plena**, v. 10, n. 1, p. 1-4, 2014.
- PEREIRA, E. M.; LEITE, D. D. F.; FIDELIS, V. R. L.; PORTO, R. M.; OLIVEIRA, M. V.; MAGALHÃES, W. B. Caracterização físico-química de hortaliças tipo folha comercializadas no brejo paraibano. **Revista Agropecuária Técnica**, v. 37, n. 1. p. 19-22, 2016.
- PRENTICE-HERNANDEZ, C.; RUSIG, O. Extrato de urucum (*Bixa orellana* L.) obtido utilizando álcool etílico como solvente. **Arquivo de Biologia e Tecnologia**, v. 35, n. 1, p. 63-64, 1992.
- RINALDI, M. M.; BENEDETTI, B. C.; MORETTI, C. L. Estabilidade de repolho minimamente processado sob diferentes sistemas de embalagem. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 2, p. 579-589. 2009.
- SANTOS, F. A.; SALLES, J. R. J.; CHAGAS FILHO, E.; RABELO, R. N. Análise qualitativa das polpas congeladas de frutas produzidas pela SUFRUTS, MA. **Revista Higiene Alimentar**, v. 18, n. 119, p.14-22, 2004.
- SANTOS, G. R.; DIAS, S. S.; CONSTANT, P. B. L.; SANTOS, J. A. B. Caracterização físico química do repolho roxo (*Brassica oleracea*). **Revista GEINTEC - Gestão, Inovação e Tecnologias**, v. 3, n. 5, p. 1 -12, 2013.
- SAVI, P. R. S; SANTOS, L.; GONÇALVES, S. B.; LIMA, C. P. Análise de flavonóides totais presentes em algumas frutas e hortaliças convencionais e orgânicas mais consumidas na região sul do Brasil. **Revista DEMETRA: Alimentação, Nutrição e Saúde**, v. 12, n. 1, p. 275-287, 2017.

SILVA, F. de A. S. e.; AZEVEDO, C. A. V. de. The Assistat Software Version 7.7 and its use in the analysis of experimental data. **African Journal of Agricultural Research**, v.11, n.39, p.3733-3740, 2016.

SOARES, L. R.; PEREIRA, D. C.; MONTEIRO, V. H.; SOUZA, C. H. W.; KLEIN, M. R.; SILVA, M. J.; LORIN, H. F.; COSTA, L. A. Avaliação de substratos alternativos para produção de mudas de repolho. **Revista Brasileira de Agroecologia**, v. 4, n.1, p. 1780-1783, 2009.

TAHAM, T.; CABRAL, F. A.; BARROZO, M. A. S.; Extração da bixina do urucum utilizando diferentes tecnologias. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, **Anais...** Florianópolis/SC. 2014

TEIXEIRA, L. N.; STRINGHETA, P. C.; OLIVEIRA, F. C. Comparação de métodos para quantificação de antocianinas. **Revista Ceres**, v. 55, n. 4, p. 297-304, 2008.

TACO - **Tabela Brasileira de Composição de Alimentos**. NEPA-UNICAMP. 4 ed. revisada e ampliada - Campinas, São Paulo, 2011.

VALDUGA, E.; LIMA, L.; PRADO, R.; PADILHA, F. F.; TREICHEL, H. Extração, secagem por atomização e microencapsulamento de antocianinas do bagaço da uva. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 32, n. 5, p.1568- 1574, 2008.

VANUCCHI, H. **Ácido ascórbico (vitamina C)**. **International life sciences institute do Brasil**, ILSF/Brasil, 2012.

ZAMBIAZI, R. C. **Análise físico química de alimentos**. Pelotas: Editora Universitária/UFPEL, 202p. 2010. SAS Institute.

**Influência da copigmentação na estabilidade de antocianinas extraídas de repolho roxo**  
(*Brassica oleracea*)

**RESUMO:** O mercado está cada vez mais exigente na elaboração de novos produtos que atendam às necessidades nutricionais e satisfaça o consumidor que está em busca de produtos específicos à sua dieta. A busca por produtos naturais, ricos em vitaminas e antioxidantes é uma das principais linhas de pesquisa e por isso o repolho roxo é estudado como uma fonte natural rica em antioxidantes e que ainda pode oferecer subprodutos como o corante a base de antocianinas. Objetivou-se com essa pesquisa estudar a estabilidade das antocianinas e parâmetros colorimétricos dos extratos de repolho roxo formulados com diferentes concentrações de ácidos orgânicos. Os extratos foram acondicionados ao abrigo da luz em BOD a 10°C por um período de 15 dias. Observou-se ao final do armazenamento que os valores de luminosidade diminuíram, enquanto que a intensidade de vermelho e azul aumentaram. As antocianinas degradaram-se, sendo que as amostras menos prejudicadas foram as de concentrações de 1% dos ácidos tânico e gálico, com 10,77 e 14,65% de perda respectivamente. Também foram essas amostras que apresentaram melhor pigmentação na intensidade de vermelho, sendo 45,32 para o ácido tânico e 46,06 para o ácido gálico.

**Palavras-chave:** cor, armazenamento, antioxidantes

**Influence of copigmentation in the stability of anthocyanic extracts of purple cabbage**  
(*Brassica oleracea*)

**ABSTRACT:** The market is increasingly demanding in the development of new products that meet the nutritional needs and satisfy the consumer who is looking for products specific to their diet. The search for natural products rich in vitamins and antioxidants is one of the main lines of research and for this reason the red cabbage is studied as a natural source rich in antioxidants and can still offer byproducts such as anthocyanin-based dye. The objective of this research was to study the stability of anthocyanins and colorimetric parameters of red cabbage extracts formulated with different concentrations of organic acids. The extracts were stored protected from light in BOD at 10 ° C for a period of 15 days. It was observed at the end of storage that the brightness values decreased, while the red and blue intensity increased. Anthocyanins degraded, and the least impaired samples were those of concentrations of 1% tannic and gallic

acids, with 10.77 and 14.65% loss respectively. These samples also showed the best pigmentation in the intensity of red, being 45.32 for tannic acid and 46.06 for gallic acid.

**Key-words:** color, storage, antioxidants

## 1. INTRODUÇÃO

O uso de corantes na indústria de alimentos é uma prática comum, já que a cor e a aparência são atributos primordiais na aceitação dos produtos pelo consumidor. Normalmente na indústria de alimentos utilizam-se corantes de origem sintética. Apesar dos corantes sintéticos apresentarem vantagens como um menor custo de produção, maior estabilidade e alto poder tintorial, em contrapartida, a lista desses aditivos permitidos é restrito e esse número vem diminuindo a cada ano. Fundamentado nestes aspectos e devido à necessidade de substituir vários corantes artificiais, a indústria de alimentos recorreu a uma série de pigmentos naturais de origem vegetal e animal (ANVISA, 2017).

As antocianinas são pigmentos que proporcionam coloração aos vegetais, indo do azul ao vermelho. Isso se deve a compostos fenólicos encontrados, entre outros, no repolho roxo, com propriedades reconhecidas como benéficas ao ser humano. Das fontes naturais de corantes já pesquisadas, o repolho roxo detém elevada concentração de antocianinas. Estudos realizados por Idaka (1987); Nakatani et al. (1987); Ikeda et al. (1987), identificaram mais de 15 antocianinas existente no repolho roxo. Segundo Bridle e Timberlake (1997); De acordo com Chigurupati et al. (2002), o fato de ocorrer uma extensiva oscilação nos pigmentos do vegetal, proporcionam qualidades superiores na estabilidade e na coloração. Além disso, apresenta vantagem comercial por ser uma hortaliça de fácil acesso e de baixo custo.

As antocianinas são empregadas na indústria, com destaque para as aplicações na fabricação de vinhos e corantes naturais, como também, na área de ensino em química, servindo de indicadores de pH.

Porém, devido a sua instabilidade à temperatura, à luz, ao pH e a copigmentação das antocianinas, sua aplicação na indústria alimentícia, ainda requer certos cuidados por apresentarem algumas desvantagens, como a degradação que ocorre no decorrer da extração vegetal, no processo e na estocagem de alimentos em consequência das variações de pH, temperatura, influência do oxigênio, enzimas e da interferência da luz em sua coloração (LOPES et al., 2007; HOU et al., 2013). Esses compostos possuem grupos cromóforos que são

bastante sensíveis às alterações de pH do meio, segundo estudo realizado por Andersen et al. (1998).

A copigmentação é um fenômeno que depende das interações das antocianinas entre si ou com as outras moléculas que são chamadas de copigmentos. Desse modo, quando ocorrem essas interações diminui-se o risco da formação de carbinol (moléculas incolores) e equilibra-se a composição das cores (ROGER et al, 2016). A copigmentação intermolecular entre antocianinas, juntamente com outros compostos, produz um aumento na intensidade da cor e um deslocamento no comprimento máximo de absorção, o chamado efeito batocrômico. Diversos compostos atuam como copigmentos de antocianinas, dentre eles: aminoácidos, ácidos orgânicos, flavonóides, alcalóides (MAZZA e BROUILLARD, 1987).

Bordignon-Luiz et al. (2007), definem como copigmentação o fenômeno que torna a coloração das antocianinas mais azul, mais brilhante e mais estável devido a interação entre substâncias orgânicas e antocianinas mesmo em pH de tecidos vivos.

A presença de ácidos orgânicos pode, além de intensificar a cor, proteger as antocianinas contra a degradação. Um exemplo desse comportamento é relatado em estudo realizado por Gauche et al. (2010), onde a adição de ácidos orgânicos em extratos de uvas Cabernet Sauvignon (*Vitis vinifera* L.) resultou na super pigmentação do mesmo e contribuindo também para sua estabilidade.

As informações sobre a estabilidade de um produto são importantes, uma vez que é necessário garantir ao consumidor a manutenção das características desejáveis do mesmo, tanto de seus componentes funcionais como suas características sensoriais, além de garantir a segurança microbiológica do alimento (DIONISIO et al., 2016).

Nesse sentido, objetivou-se com o presente trabalho, estudar a estabilidade das antocianinas e parâmetros colorimétricos de extratos de antocianinas de repolho roxo copigmentado com ácidos orgânicos (Gálico e Tânico) em diferentes concentrações durante o armazenamento por 15 dias na temperatura de 10 °C.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### Obtenção e processamento da matéria-prima

As hortaliças foram adquiridas em estádio de maturação comercial, provenientes da zona rural do município de Lagoa Seca, PB, transportadas em caixas de polietileno para o Laboratório de Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas (LAPPA) do Centro de Tecnologia e Recursos Naturais (CTRN), onde foram recepcionadas e selecionadas,

separando as sadias das defeituosas, seja por ataque de insetos ou por alterações no momento da colheita. Após a seleção, foi realizada a lavagem e sanitização das folhas que foram submersas em solução de hipoclorito de sódio a 200 mg/L (cloro livre) por 20 min, posteriormente imersas em água potável para o enxágue.

As folhas de repolho roxo foram trituradas em processador de alimentos e posteriormente, acondicionadas em embalagens laminadas flexíveis com capacidade para 500 g e armazenadas a -18 °C em freezer doméstico até o momento do processamento e das análises.

Para obtenção do extrato de antocianinas (Figura 1) utilizou-se o método descrito por Nazaré et al. (2002), na proporção de uma parte de repolho roxo para duas partes de solvente constituído por álcool etílico 70% acidificado com ácido clorídrico 1,0 N até pH 3,0. O material foi macerado e mantido por 48 h a temperatura ambiente em torno de 25 °C, em recipiente de vidro com tampa e envolto por papel alumínio, sendo homogeneizado por agitação manual e lenta a cada 6 h. Após esse período, o material foi submetido a filtragem em peneira de aço inoxidável, e em seguida submetido a uma segunda filtragem a vácuo com papel de filtro whatman nº 2 e funil de Büchner. Para a evaporação do etanol a amostra foi concentrada em evaporador a vácuo a  $\pm 35$  °C, até eliminação total do solvente, cerca de 50% do volume inicial.



**Figura 1.** Extratos alcóolicos de repolho roxo: extrato com etanol (A) e extrato com etanol + HCl (B)

Para a formulação dos extratos submetidos a copigmentação foram separadas amostras de 100 mL do extrato, adicionou-se os ácidos orgânicos, tânico e gálico, nas proporções 0,4, 0,6, 0,8 e 1% e uma amostra pura, resultando um total de 9 amostras a serem analisadas. Após a adição dos ácidos, as amostras foram homogeneizadas até total dissolução e armazenadas em vidro âmbar com capacidade para 100 mL, com tampa e envolto com papel alumínio, armazenada sob refrigeração a 10 °C para o estudo da estabilidade.

### **Armazenamento dos extratos**

Os extratos formulados de repolho roxo foram armazenados em embalagens de vidro âmbar com capacidade para 100 mL, de tampa preta rosqueada e fechada manualmente. Além disso, as embalagens foram envoltas com papel alumínio para garantir que não houvesse incidência de luz. Os recipientes foram colocados em câmara do tipo BOD (Demanda Bioquímica de Oxigênio) na temperatura de 10 °C por um período de 15 dias.

Desde o início do armazenamento (tempo zero) e a cada 72 h foi feito o acompanhamento da estabilidade dos extratos através da determinação de antocianinas totais e cor. A determinação dos compostos bioativos de antocianinas foi realizada de acordo com o método descrito por Francis (1982), onde foi diluído 0,2 g da amostra em 10 mL da solução extratora, etanol-HCL (1,5 N) na proporção 85:15, em ambiente escuro e deixados em repouso por 24 h sob refrigeração. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro a um comprimento de onda definido em 535 nm para absorbância. O `branco\_ é composto apenas da solução extratora (etanol-HCl)

As características de cor foram avaliadas através de um espectrofotômetro portátil Hunter Lab Mini Scan XE Plus, modelo 4500 L, com obtenção dos parâmetros luminosidade (L\*), intensidade de vermelho (+a\*) e intensidade de amarelo (+b\*).

### **Análise estatística**

A análise estatística do armazenamento dos extratos formulados foi realizada em um delineamento inteiramente casualizado, disposto em esquema fatorial 2 x 4 x 6, sendo 2 tipos de ácidos (tânico e gálico), 4 concentrações (0,4, 0,6, 0,8 e 1 %) e 6 períodos de armazenamento (0, 3, 6, 9, 12 e 15 dias) e três repetições, enquanto que a avaliação estatística do extrato puro, foi realizado por meio do delineamento inteiramente casualizado.

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA), e comparação de médias de acordo com o teste de Tukey a 5% de probabilidade. Empregando-se o Programa Computacional Assistat 7.7 (SILVA & AZEVEDO, 2016).

## **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

As Tabelas 1 e 2 apresentam os valores de intensidade de vermelho (a\*) encontrados para os extratos formulados com ácidos tânico e gálico, respectivamente. Em ambos os casos se observou que os valores aumentam com o passar dos dias. Na última linha das tabelas está a concentração de 1% dos ácidos, ela se destaca por apresentar valores maiores, que como se

espera tem sua acidez mais elevada e conseqüentemente o pH menor, o que favoreceu a copigmentação e estabilidade das antocianinas.

**Tabela 1.** Valores de intensidade de vermelho (a\*) dos extratos formulados a partir do repolho roxo com ácido tânico na formulação

Formulação (%)	Tempo (dias)						
	0	3	6	9	12	15	
<b>0,4</b>	40,13 aD	41,99 cE	43,60 bC	44,42 bcB	45,04 aA	45,31 aA	
<b>Ácido 0,6</b>	40,13 aE	42,02 bcD	43,20 cC	44,27 cC	44,60 bB	45,02 bA	
<b>Tânico 0,8</b>	40,13 aE	42,29 bD	43,63 abD	44,67 aB	44,96 aB	45,15 aA	
<b>1</b>	40,13 aF	43,31 aC	43,90 aC	44,79 abB	45,13 aA	45,32 abA	

DMS para colunas = 0,2891; DMS para linhas = 0,3221; MG = 43,49; CV = 0,31%; DMS = Desvio mínimo significativo; MG = Média geral; CV = Coeficiente de variação; Médias seguidas das mesmas letras minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

Na Tabela 1 verifica-se que os resultados da concentração de 1% de ácido tânico apresentaram aumento ao longo do armazenamento, sendo que não houve diferença significativa nos dias 3 e 6 onde as médias de valores foram de 43,31 e 43,90, respectivamente. Observou-se que no último tempo (15 dias), as amostras com 0,4 e 1% não apresentaram diferença estatística significativa quanto ao período de armazenamento, concluindo que o aumento dos valores de a\* estacionou no tempo 12 de armazenamento para essas amostras, sendo essas duas as de melhores resultados para intensidade de vermelho.

Na Tabela 2, entre as concentrações analisadas a de maior valor de intensidade foi a formulação com 1% de ácido gálico, a qual chegou ao fim do armazenamento com valores médios de 46,06 para intensidade de vermelho, seguido das amostras com 0,4 e 0,6%, que não diferiram entre si, apresentando valores de 45,67 e 45,87, respectivamente.

É possível observar que o aumento dos valores da intensidade de vermelho apresentou uma pausa durante o armazenamento, onde pode-se ver para a formulação com 0,4% entre os dias 6 e 9 os valores não apresentam diferença estatística. O mesmo comportamento é observado para as amostras de 0,8 e 1% de ácido gálico, onde nos dias 9 e 12 seus valores não diferiram estatisticamente, ou seja, o tempo de armazenamento não interferiu na intensidade de vermelho dessas amostras.

Na Tabela 3 estão expressos os valores médios da intensidade de vermelho (a\*) do extrato de repolho roxo puro.

**Tabela 2.** Valores de intensidade de vermelho (a\*) dos extratos formulados a partir do repolho roxo com ácido gálico na formulação

Formulação (%)	Tempo (dias)						
	0	3	6	9	12	15	
Ácido gálico	0,4	41,79 aE	43,99 bD	44,90 bC	45,02 cC	45,48 cB	45,67 bA
	0,6	41,79 aF	44,13 bE	44,53 cD	45,21 bC	45,71 bB	45,87 bA
	0,8	41,79 aE	42,86 cD	44,08 dC	44,96 cB	45,08 dB	45,48 cA
	1	41,79 aE	44,49 aD	45,34 aC	45,63 aB	45,80 aB	46,06 aA

DMS para colunas = 0,1512; DMS para linhas = 0,1685; MG= 44,51; CV = 0,16%; DMS = Desvio mínimo significativo; MG = Média geral; CV = Coeficiente de variação; Médias seguidas das mesmas letras minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

Relacionando as Tabelas 1 e 2 com a Tabela 3 (puro/controle), notou-se um comportamento contrário para a formulação do extrato sem adição de ácidos, tendo os valores diminuído a cada dia do armazenamento, é notório que com a presença do ácido nas formulações, a intensidade de vermelho aumentou, visto que no tempo de 15 dias o valor do controle (Tabela 3) é de 39,58, enquanto nos ácidos gálico e tânico é 45,32 e 46,06, respectivamente.

Esse comportamento já é bem apresentado na literatura como o trabalho de Cardoso (2008) que observou o aumento da intensidade de vermelho quando realizou estudo sobre a estabilidade da geleia de jambo sem casca, obtendo 0,72 no início e 1,76 no final do armazenamento. A intensidade de vermelho também foi observada por Santos et al. (2013) encontrando médias de 33,6 e 2,33 para o repolho roxo *in natura* e o extrato não acidificado.

**Tabela 3.** Valores de intensidade de vermelho (a\*) do extrato puro formulado a partir do repolho roxo

Formulação (Puro)	Tempo (dias)					
	0	3	6	9	12	15
	41,79 a	41,44 b	41,30 b	40,24 c	39,74 d	39,58 d

DMS = 0,2177; MG = 44,00; CV = 0,18%; DMS = Desvio mínimo significativo; MG = Média geral; CV = Coeficiente de variação; Médias seguidas das mesmas letras minúsculas nas colunas diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

Nas Tabelas 4 e 5 estão dispostos os valores para intensidade de azul (b\*) nas amostras das concentrações de ácidos tânico e gálico respectivamente. Observa-se que os maiores valores dessa tonalidade estão na concentração 1% no tempo de 15 dias que são de -9,68 e -8,87 para os ácidos tânico e gálico. Essa diferença evidencia-se com as tabelas

anteriores, onde é maior a intensidade de vermelho. Com isso, demonstra a presença de algumas das antocianinas que assumem essa tonalidade. Nota-se na Tabela 4 que não houve diferença significativa entre as formulações em 9 dias e na concentração 1% nos tempos 12 e 15 dias.

Na Tabela 5, as maiores degradações da intensidade de azul ocorreram nas formulações 0,6 e 1% nos tempos de 12 e 15 dias, visto que a concentração 1% apresenta maior transição.

**Tabela 4.** Valores de intensidade de azul (b\*) dos extratos formulados a partir do repolho roxo com ácido tânico na formulação

Formulação (%)	Tempo (dias)						
	0	3	6	9	12	15	
Acido tânico	0,4	-4,46 aD	-4,46 bD	-5,36 aC	-7,35 aB	-7,85 bAB	-8,30 bA
	0,6	-4,46 aC	-5,53 aD	-5,87 aD	-7,28 aB	-7,82 aB	-8,10 bA
	0,8	-4,46 aC	-3,27 cD	-4,08 bC	-7,19 aB	-9,23aA	-9,26 aA
	1	-4,46 aC	-3,12 cD	-3,71 bD	-7,52 bAB	-9,31 aA	-9,68 aA

DMS para colunas = 0,7192; DMS para linhas = 0,8014; MG = -6,19; CV = 5,35%; DMS = Desvio mínimo significativo; MG = Média geral; CV = Coeficiente de variação; Médias seguidas das mesmas letras minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

**Tabela 5.** Valores de intensidade de azul (b\*) dos extratos formulados a partir do repolho roxo com ácido gálico na formulação

Formulação (%)	Tempo (dias)						
	0	3	6	9	12	15	
Acido Gálico	0,4	-2,21 aD	-3,56 bC	-3,71 bC	-5,59 cB	-6,86 cA	-6,99 bA
	0,6	-2,21 aE	-2,69cD	-5,17 aC	-6,15 bcB	-7,79 bA	-8,55 aA
	0,8	-2,21 aC	-5,34aB	-5,62 aB	-6,89 abA	-6,94 cA	-7,02 bA
	1	-2,21 aE	-3,64 bD	-5,86 aC	-7,33 aB	-8,57 aA	-8,87 aA

DMS para colunas = 0,7624; DMS para linhas = 0,8495; MG = 5,45; CV = 6,43%; DMS = Desvio mínimo significativo; MG = Média geral; CV = Coeficiente de variação; Médias seguidas das mesmas letras minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

Nos resultados expressos nas Tabelas 4 e 5, ao comparar-se com a Tabela 6 (puro/controle), observa-se comportamento contrário, onde a diminuição dos valores representa a redução da intensidade de azul com o tempo de armazenamento.

Ferreira et al. (1998) observaram tal comportamento para a intensidade do parâmetro b\* ao estudarem a degradação da cor em solução hidrossolúvel comercial de urucum. Neste, o tempo de degradação foi contado em minutos onde o valor inicial em uma dada temperatura foi

de 12 no tempo zero e aos 450 min o valor foi de 2. Este parâmetro é uma medição utilizada de maneira a estabelecer uma escala cinza, com valores entre preto (0) e branco (100) (Pathare et al., 2013).

**Tabela 6.** Valores de intensidade de azul (b\*) do extrato puro formulado a partir do repolho roxo

Formulação (Puro)	Tempo (dias)					
	0	3	6	9	12	15
	-8,26 a	-5,33 b	-3,57 c	-3,27 c	-1,32 d	-1,20 d

DMS = 0,5624; MG = 3,8250; CV = -5,36%; DMS = Desvio mínimo significativo; MG = Média geral; CV = Coeficiente de variação. Médias seguidas das mesmas letras minúsculas nas colunas diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

Nas Tabelas 7 e 8, verifica-se os valores obtidos de luminosidade (L\*) para as concentrações dos ácidos tânico e gálico respectivamente.

**Tabela 7.** Valores de Luminosidade (L\*) dos extratos formulados a partir do repolho roxo com ácido tânico na formulação

Formulação (%)	Tempo (dias)						
	0	3	6	9	12	15	
<b>0,4</b>	26,25 aA	23,36 bB	23,06 bB	21,73 cD	21,66 aC	21,43 aD	
<b>Ácido 0,6</b>	26,25 aA	24,92 aB	23,36 abA	21,89 bcC	21,53 aD	20,89 bD	
<b>Tânico 0,8</b>	26,25 aA	23,55 bB	22,64 cC	22,70 aC	21,78 aD	21,56 aD	
<b>1</b>	26,25 aA	25,11 aB	23,56 aC	22,17 bD	21,62 aE	20,64 bE	

DMS para colunas = 0,4029; DMS para linhas = 0,4489; MG = 22,86; CV = 0,81%; DMS = Desvio mínimo significativo; MG = Média geral; CV = Coeficiente de variação; Médias seguidas das mesmas letras minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

Observa-se que na Tabela 7 a maior perda de luminosidade foi na formulação 0,6 e 1% de ácido tânico, onde apresenta ao fim do armazenamento valores de 20,89 e 20,64, respectivamente, não havendo diferença estatística entre essas amostras no tempo 15. É observado também que essas duas amostras, 0,6 e 1% de ácido tânico, não diferiram estatisticamente nos dias de armazenamento 12 e 15, concluindo que a partir do 12 dia de armazenamento não estava mais havendo interação do ácido no extrato.

Na Tabela 8, observou-se a diminuição dos valores com o tempo de armazenamento, independente da concentração de ácido gálico no extrato. Ao final do armazenamento, no 15

dia, as amostras com concentrações de 0,8 e 1,0% de ácido gálico, apresentaram os menores valores de luminosidade, com médias de 20,06 e 20,72, respectivamente, não apresentando diferença estatística entre elas.

**Tabela 8.** Valores de Luminosidade (L\*) dos extratos formulados a partir do repolho roxo com ácido gálico na formulação

Formulação (%)	Tempo (dias)						
	0	3	6	9	12	15	
Acido Gálico	0,4	26,25 aA	25,52 cB	24,86 bC	23,74 bD	21,83 bE	21,00 aD
	0,6	26,25 aA	25,21 cB	24,93 bB	23,29 cC	22,23 aD	20,52 bE
	0,8	26,25 aA	25,94 bB	24,72 bC	24,19 aD	20,88 dE	20,06 cF
	1	26,25 aA	26,97 aA	25,56 aB	22,96 cC	21,37 cD	20,72 abF

DMS para colunas = 0,3468; DMS para linhas = 0,3864; MG = 24,22; CV = 0,66%; DMS = Desvio mínimo significativo; MG = Média geral; CV = Coeficiente de variação; Médias seguidas das mesmas letras minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

Na Tabela 9 estão os valores médios da intensidade de luminosidade (L\*) durante o armazenamento do extrato puro de repolho roxo. De acordo com os resultados expressos na Tabela 9 observa-se comportamento semelhante aos extratos formulados com ácidos, ao passar dos dias houve uma diminuição dos valores da luminosidade, sendo que o extrato puro apresentou menores valores finais.

**Tabela 9.** Valores de intensidade de luminosidade (L\*) do extrato puro formulado a partir do repolho roxo

Formulação (Puro)	Tempo (dias)					
	0	3	6	9	12	15
	26,25 a	22,17 b	21,55 c	20,83 d	20,27 d	19,34 e

DMS = 0,5927; MG = 21,39; CV = 1,01%; DMS = Desvio mínimo significativo; MG = Média geral; CV = Coeficiente de variação; Médias seguidas das mesmas letras minúsculas nas colunas diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

Essa tendência de redução de luminosidade também foi observada por Lisboa et al. (2012), ao estudarem o armazenamento do pó de figo da índia, onde o valor inicial na temperatura de 25 °C era de 64,11 e após 100 dias o valor observado foi de 61,20.

As antocianinas são responsáveis pelas cores vermelha, azul e violeta na maioria dos vegetais (VIZZOTTO, 2012), bem como, pelas suas propriedades antioxidantes, anticarcinogênica e anti-inflamatórias (KONG et al., 2003).

Nas Tabelas 10 e 11 estão dispostos os valores obtidos para antocianinas nas concentrações 0,4; 0,6; 0,8 e 1% dos ácidos tânico e gálico respectivamente.

As médias variaram de 19,59 a 12,77 para o ácido tânico e 19,59 a 14,65 para o ácido gálico. Na Tabela 10 verifica-se a influência da concentração do ácido sob a estabilidade das antocianinas, enquanto que nas concentrações inferiores a perda foi de até 34,82%, na concentração 1% a perda na degradação foi de apenas 10,78% até o último dia estudado.

**Tabela 10.** Valores de antocianinas dos extratos formulados a partir do repolho roxo com ácido tânico na formulação

Formulação (%)	Tempo (dias)						
	0	3	6	9	12	15	
<b>Ácido</b>	<b>0,4</b>	19,59 aA	18,43 bAB	18,41 bAB	16,38 cC	15,85 cC	14,49 cD
	<b>0,6</b>	19,59 aA	17,20 cB	16,95 cB	16,10 cC	14,75 dD	12,77 dE
<b>Tânico</b>	<b>0,8</b>	19,59 aA	19,43 aA	18,35 bB	17,71 bBC	17,10 bCD	16,57 bD
	<b>1</b>	19,59 aA	19,26 aAB	19,26 aAB	19,06 aAB	18,51 aB	17,48 aC

DMS para colunas = 0,7475; DMS para linhas = 0,8329; MG = 17,51; CV = 1,96%; DMS = Desvio mínimo significativo; MG = Média geral; CV = Coeficiente de variação; Médias seguidas das mesmas letras minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

Na Tabela 11 nota-se o mesmo comportamento, onde a maior concentração consegue reduzir a perda e acentua a estabilidade. Sendo a maior perda na concentração 0,4% com 25,21% e a menor perda na concentração a 1% com 14,65%.

Em vista aos resultados das duas tabelas e comparando com a Tabela 12 (puro/controle), fica claro a importância da incorporação de ácidos orgânicos aos extratos quando a intenção é a estabilidade de corantes, pois como já citado, os ácidos reduzem o pH facilitando a copigmentação e elevam a acidez promovendo a estabilidade. Como não se utilizou nenhum meio para estabilizar as antocianinas, com o passar dos dias a degradação foi rápida e evidentemente alta, apresentando uma diminuição de 75,70%.

Neste estudo o tempo máximo de armazenamento foi de 360 h (15 dias), observando-se perdas significativas de 34,81 e 25,22% do valor total de antocianinas para os ácidos tânico e gálico. Valores que corroboram os resultados obtidos por Lima et al. (2005) quando armazenaram extrato de pitanga roxa submetida a ausência de luz, alcançando perdas de 17,39

e 21,83% nos tempos de 240 e 432 h, enquanto Silva et al. (2010) revelaram perdas de 16,14% no tempo de 336 h do valor de antocianinas para extrato atomizado da casca de jabuticaba, adicionado de maltodextrina e goma arábica (15% de cada).

**Tabela 11.** Valores de antocianinas dos extratos formulados a partir do repolho roxo com ácido gálico na formulação

Formulação (%)	Tempo (dias)						
	0	3	6	9	12	15	
Ácido gálico	0,4	19,59 aA	18,36 bB	17,45 bC	15,78 bD	15,78 cD	14,65 cD
	0,6	19,59 aA	18,50 bB	17,61 bB	16,68 bC	16,68 bC	14,69 cD
	0,8	19,59 aA	18,68 bB	18,41 aB	16,91 bCD	16,91 bCD	16,18 cE
	1	19,59 aA	19,29 aA	18,48 aB	17,41 aC	17,41 aC	16,72 aD

DMS para colunas = 0,4800; DMS para linhas = 0,5348; MG = 17,91; CV = 1,23%; DMS = Desvio mínimo significativo; MG = Média geral; CV = Coeficiente de variação. Médias seguidas das mesmas letras minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

**Tabela 12.** Valores de antocianinas do extrato puro formulado a partir do repolho roxo

Formulação (Puro)	Tempo (dias)					
	0	3	6	9	12	15
	19,59 a	11,34 b	7,90 c	6,84 d	5,85 e	4,76 f

DMS = 0,9213; MG = 9,02; CV = 3,72%; DMS = Desvio mínimo significativo; MG = Média geral; CV = Coeficiente de variação. Médias seguidas das mesmas letras minúsculas nas colunas diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

Os resultados obtidos corroboram Gauche et al. (2010) ao estudarem o efeito do pH na copigmentação de antocianinas do extrato de uvas com diferentes ácidos orgânicos (caféico, ferrúlico, gálico e tânico), em que, as amostras acidificadas com ácido tânico apresentaram a maior porcentagem de retenção da cor ao final dos testes.

#### 4. CONCLUSÃO

O repolho roxo é uma ótima fonte de antocianinas e matéria-prima para obtenção de corantes.

A adição de ácidos orgânicos contribuiu para a redução do pH das amostras e, elevando a acidez, coadjuvaram para a copigmentação dos extratos e estabilidade de antocianinas.

A formulação a 1%, tanto do ácido tânico como do ácido gálico apresentaram as menores perdas de antocianinas ao final do armazenamento, bem como a melhor pigmentação com relação a intensidade de vermelho.

O uso de ácidos orgânicos como agente copigmentador de antocianinas mostrou-se eficiente quando aplicado no extrato de repolho roxo, sendo a concentração a 1% a que melhor se sobressaiu em relação a retenção de pigmentos antociânicos, intensificação da cor e estabilidade dos pigmentos presentes no extrato, apresentando assim, grande potencial de uso como corante natural para aplicação na indústria alimentícia, farmacêuticas, entre outras.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSEN, O.M.; CABRITA, L.; FOSSEN, T. Colour and stability of pure anthocyanins influenced by pH including the alkaline region. **Food Chemistry**, v.63, n.4, p. 435-440, 1998.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Fonte de pesquisa referente à legislação (resoluções) sobre produtos alimentícios.** Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/legislacao/> Acesso em: nov.2017

BORDIGNON-LUIZ, M. T.; GAUCHE, C.; GRIS, E. F.; FALCÃO, L. D. **Colour stability of anthocyanins from Isabel grapes (*Vitis labrusca* L.) in model systems.** Food Science Technology, v. 40, n. 1, p. 594-599, 2007.

BRIDLE, P.; TIMBERLAKE, C. F. Anthocyanins as natural food colours selected aspects. **Food Chemistry**, v. 58, n. 1-2, p. 103-109, 1997.

CARDOSO, R. L. Estabilidade da cor de geleia de jambo (*Eugenia malaccensis*, L.) sem casca armazenada aos 25 °C e 35 °C na presença e ausência de luz. **Revista Ciência e Agrotecnologia**, v. 32, n. 5, p. 1563-1567, 2008.

CHIGURUPATI, N.; SAIKI, L.; GAYSER JÚNIOR, C. Evaluation of red cabbage dye as a potential natural color for pharmaceutical use. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 241, n. 2, p. 293-299, 2002.

DIONISIO, A. P.; WURLITZER, N. J.; GOES, T. S.; BORGES, M. F.; GARRUTI, D.; ARAÚJO, I. M. S. Estabilidade de uma bebida funcional de frutas tropicais e yacon (*Smallanthus sonchifolius*) durante o armazenamento sob refrigeração. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, v. 66, n. 2, p. 148-155, 2016.

FERREIRA, V. L. P; TEIXEIRA NETO, R. O; MOURA, S. C. S. R; SILVA, M. S. Cinética de degradação da cor de solução hidrossolúvel comercial de urucum, submetida a tratamentos térmicos. **Revista Common Sense**, v. 1, n. 1, 1998.

FRANCIS, F. J. **Analysis of anthocyanins.** In: MARKAKIS, P. (ed.) Anthocyanins as food colors. New York: Academic Press, 1982. p. 181-207.

GAUCHE, C.; MALAGOLI, E. S.; BORDIGNON, L. M. T. Effect of pH on the copigmentation of anthocyanins from Cabernet Sauvignon grape extracts with organic acids. **Scientia Agricola**, v. 67, n. 1, p.41-46, 2010.

HOU, Z.; QIN, P.; ZHANG, Y.; CUI, S.; REN, G. Identification of anthocyanins isolated from black rice (*Oryza sativa* L.) and their degradation kinetics. **Food Research International**, v. 50, n.1, p. 691-697, 2013.

IDAKA, E. **Aciled anthocyanins from red cabbage**, Patente japonesa 62,209,173, 1987.

- IKEDA, K.; KIKUZAKI, H.; NAKAMURA, M.; NAKATANI, N. Structure of two aciled anthocyanins from red cabbage (*Brassica oleracea*). **Chemistry Express**, v. 2, n. 9, p. 563-566, 1987.
- KONG, J. M.; CHIA, L. S.; GOH, N. K.; CHIA, T. F.; BROUILLARD, R. Analysis and biological activities of anthocyanins. **Phytochemistry**, v.64, p.923-933, 2003.
- LIMA, V. L. A. G; MELO, E. A; LIMA, D. E. S. Efeito da luz e da temperatura de congelamento sobre a estabilidade das antocianinas da pitanga roxa. **Revista Ciência e Tecnologia Alimentar**, v. 25, n. 1, p. 92-94, 2005.
- LISBÔA, C. G. C.; FIGUEIREDO, R. M. F. de; QUEIROZ, A. J. de M. Armazenamento de figo-da-índia em pó. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 16, n. 2, p. 216-222, 2012.
- LOPES, T. J.; XAVIER, M. F.; QUADRI, M. G. N.; QUADRI, M. B. Antocianinas: Uma breve revisão das características estruturais e da estabilidade. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 13, n. 3, p. 291-297, 2007.
- MAZZA, G.; BROUILLARD, R. Recent developments in the stabilization of anthocyanins in food products. **Food Chemistry**, v. 25, p. 207-225, 1987.
- NAKATANI, N.; IKEDA, K.; NAKAMURA, M.; KIKUZAKI, H. Structure of diacyled anthocyanins from red cabbage (*Brassica oleracea*). **Chemistry Express**, v. 2, n. 9, p. 555-558, 1987.
- NAZARÉ, R. F. R.; OLIVEIRA, M. S. P. de; CARVALHO, J. E. U. de. Avaliação de progenies de açazeiro como fonte de corantes naturais para alimentos. In: Congresso Brasileiro de Fruticultura, 17., **Anais** Belém, PA. 2002.
- PATHARE, P. B.; OPARA, U. L.; AL-SAID, F. A. J. Colour measurement and analysis in fresh and processed foods. A review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 6, p. 36-60, 2013.
- SANTOS, G. R.; DIAS, S. S.; CONSTANT, P. B.; SANTOS, J. A. Caracterização físico-química do repolho roxo (*Brassica oleracea*). In: Simpósio Internacional de Inovação Tecnológica, 4, Aracajú - SE. **Anais... SIMTEC**, v. 1, n. 1, p. 758-770, 2013.
- SILVA, G. J. F.; CONSTANT, P. B.; FIGUEIREDO, R. W.; MOURA, S. M. Formulação e estabilidade de corantes de antocianinas extraídas da casca da jabuticaba (*Myrciaria sp.*). **Revista Alimentos e Nutrição**, v. 21, n. 3, p. 429-436, 2010.
- SILVA, F. de A. S. e; AZEVEDO, C. A. V. de. The Assistat Software Version 7.7 and its use in the analysis of experimental data. **African Journal of Agricultural Research**, v. 11, n. 39, p. 3733-3740, 2016.
- ROGER, J. H.; ALONSO, O. A.; MONTESDEOCA, A. G.; ROMERO, C. D.; MARTIN, J. D. Influence of copigmentation and phenolic composition on wine color. **Journal Food Science Technology**, v. 53, n. 6, p. 2540-2547, 2016.

VIZZOTTO, M. Propriedades funcionais de pequenas frutas. **Informe Agropecuário**, v. 33, n. 268, p. 84-88, 2012.

## Elaboração e caracterização de corantes em pó de antocianinas extraídas do repolho roxo

**RESUMO:** Objetivou-se com este trabalho obter corante natural, na forma de pó, a partir do extrato de repolho roxo (*Brassica oleracea* var. capitata f. rubra), induzido a copigmentação das antocianinas com adição de ácidos orgânicos, bem como estudar as propriedades físico-químicas (pH, teor de água, atividade de água, acidez total titulável e sólidos solúveis totais) teor de antocianinas, flavonóides e parâmetros colorimétricos dos corantes em pó.

Os extratos de repolho roxo foram formulados (puro, ácido gálico 1% e ácido tânico a 1%) e caracterizados. As amostras obtidas foram liofilizadas com maltodextrina 10 DE. Utilizou-se um espectrofotômetro portátil Hunter Lab Mini Scan XE Plus, sistema CIEL\*a\*b\*, os dados foram avaliados por ANOVA e teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). Os valores de luminosidade para o corante puro, gálico 1% e tânico 1% foram, respectivamente, 26,44, 25,56 e 24,89 observou-se que o corante puro se apresentou mais claro que os corantes induzidos a copigmentação com ácido, havendo diferença significativa entre as amostras. Para o parâmetro a\* os valores foram respectivamente, 34,79, 36,97 e 38,27 assim as amostras com ácido em sua formulação apresentaram maior tendência à cor vermelha quando comparadas ao puro. Para b\* os corantes apresentaram resultados negativos indicando ausência de pigmentos amarelos e aproximados da cor azul ou roxo. Para todos os parâmetros colorimétricos houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as amostras, sendo que a formulação de ácido tânico 1% foi a que obteve melhores resultados em relação a cor intensa do corante. Para o teor de antocianinas obteve-se valores de 46,25 mg/100 g para a formulação do corante puro, 48,07 e 47,45 mg/100 g, para a formulação de ácido gálico e ácido tânico 1%, respectivamente, esses últimos não apresentaram diferença estatística entre si, obtendo valor maior do que o corante puro o que indica que a copigmentação induzida mostrou-se eficiente no processo aplicado.

**Palavras-chave:** copigmentação, liofilização, cor

## Elaboration and characterization of anthocyanin powder colors extracted from purple cabbage

**ABSTRACT:** The objective of this work was to obtain natural dye, in powder form, from the extract of red cabbage (*Brassica oleracea* var. Capitata f. Rubra) induced to anthocyanins copying with addition of organic acids, as well as to study the properties physicochemical (pH,

water content, water activity, total titratable acidity and total soluble solids) anthocyanin, flavonoid content and colorimetric parameters of powder colorants. The samples obtained were lyophilized with maltodextrin 10 DE. Hunter Lab Mini Scan XE Plus portable spectrophotometer, CIEL\* a\* b\* system, data were evaluated by ANOVA and Tukey's test ( $p < 0.05$ ). The brightness values for the pure dye, gallic 1% and tannic 1% were, respectively, 26.44, 25.56 and 24.89 it was observed that the pure dye presented lighter than the dyes induced to copigmentation with acid, with a significant difference between the samples. For the parameter a\* the values were, respectively, 34.79, 36.97 and 38.27, so the samples with acid in their formulation showed a greater tendency to red color when compared to pure. For b\* the dyes showed negative results indicating the absence of yellow pigments and approximate blue or purple color. For all colorimetric parameters there was a significant difference ( $p < 0.05$ ) between the samples, and the formulation of tannic acid 1% was the one that obtained better results in relation to the intense color of the dye. For anthocyanin content values of 46.25 mg / 100 g were obtained for the pure dye formulation, 48.07 and 47.45 mg / 100 g, for the formulation of gallic acid and 1% tannic acid respectively, the latter not presented a statistical difference between them, obtaining a higher value than the pure dye, which indicates that the induced copigmentation was efficient in the applied process.

**Key words:** copigmentation, freeze-drying, color

## 1. INTRODUÇÃO

O uso de corantes naturais no processamento de alimentos é uma tendência atual, em razão dos consumidores estarem cada vez mais exigentes preferindo produtos naturais e que tragam benefício para saúde. A cor é um dos parâmetros de qualidade mais importantes para a indústria alimentícia, apresentando grande impacto de aceitação por parte dos consumidores, os quais fazem ligação direta com sua qualidade. Os corantes derivados de fontes naturais apresentam importantes atividades biológicas e efeitos benéficos à saúde, despertando assim o interesse dos consumidores (VALLS et al., 2009; PAIK et al., 2012).

A adição de corante artificial em alimentos industrializados é um problema de saúde pública. Eles são utilizados com o intuito de aumentar a aceitabilidade dos consumidores pelos produtos e disfarçar os alimentos deixando-os mais atrativos. Dos diversos danos à saúde humana pelo consumo de corantes sintéticos, alguns apresentam reação de imediato, pessoas

alérgicas podem sofrer irritação na pele, vermelhidão, enjoo, inchaço nos olhos, urticária e, em alguns casos, até edema de glote.

Apesar de existir inúmeros pigmentos obtidos de fontes naturais, estes são mais limitados quanto à aplicação comparado aos corantes artificiais. Em geral, apresentam uma menor estabilidade além de ter um custo mais elevado (RODRIGUEZ-AMAYA, 2016; WROLSTAD e CULVER, 2012).

Além de apresentarem diversos benefícios à saúde, pesquisadores enfatizam o uso das antocianinas na indústria alimentícia como corante natural (SHIPP e ABDEL-AAL, 2010). De acordo com Jing e Giust (2005), as antocianinas, que estão presentes em frutas, vegetais e flores, possuem colorações rosa, vermelha, roxa, violeta e azul. Disponibilizando assim uma diversidade de cores que podem ser uma opção a substituição dos corantes sintéticos.

O corante natural do repolho roxo, além de alternativa aos corantes sintéticos, possui bioativos de grande importância na manutenção da saúde humana. Os compostos antioxidantes, por exemplo, auxiliam na prevenção de várias doenças ligadas ao coração, a exemplo de acidente vascular cerebral e infarto (BIANCHI e ANTUNES, 2011; NUNES e MERCADANTE, 2011).

Mediante estas considerações, este estudo teve a finalidade de obter corantes naturais em pó, por meio da técnica de liofilização, a partir de antocianinas extraídas do repolho roxo, além de avaliar o efeito dos ácidos tânico e gálico como agente copigmentador desses compostos, com o objetivo de proporcionar à indústria de alimentos opções de corantes naturais com maior estabilidade em substituição aos corantes sintéticos.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **Obtenção e processamento da matéria-prima**

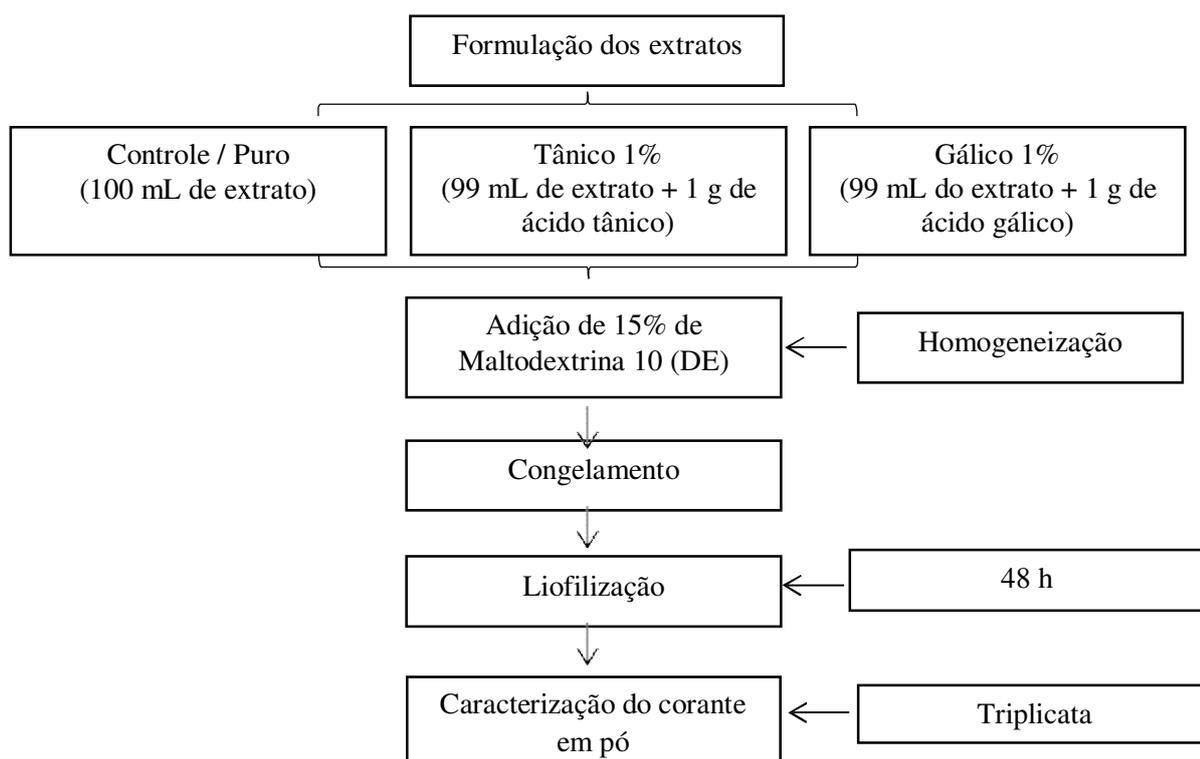
O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas da Universidade Federal de Campina Grande. Foi utilizado extratos de repolho roxo produzido no município de Lagoa Seca, PB, safra agosto de 2017.

Foi utilizada maltodextrina na forma de pó branco como estabilizante, devido a fácil dissolução com dextrose equivalente 10 (DE), base para melhorar o manuseio do pó e a proteção contra a absorção de umidade do meio ambiente. Embalagens laminadas flexíveis com capacidade de 500 g foram utilizadas para o acondicionamento das amostras obtidas.

Para a obtenção do extrato utilizou-se a metodologia descrita por Nazaré et al. (2002), na proporção 1:2 p/v, onde, para cada parte de repolho adicionou-se duas partes de solvente constituído por álcool etílico 70% acidificado com ácido clorídrico 1,0 N até pH 3,0. A mistura foi macerada e mantida em repouso por 48 h a temperatura ambiente em torno de 25 °C, em recipiente de vidro com tampa e envolto por papel alumínio, sendo homogeneizada por agitação manual e lenta a cada 6 h. Após o repouso o extrato foi filtrado em peneira de aço inoxidável e em seguida submetido a uma segunda filtragem a vácuo com papel de filtro whatman nº 2 e funil de Büchner. Para a evaporação do etanol a amostra foi concentrada em evaporador a vácuo a  $\pm 35$  °C, até eliminação total do solvente, cerca de 50% do volume inicial. O armazenamento foi feito em frascos âmbar, e os extratos congelados a temperatura de -18 °C em freezer convencional.

### Obtenção dos corantes em pó de repolho roxo

As etapas de elaboração dos corantes em pó estão exibidas na Figura 1.



**Figura 1.** Etapas de obtenção do corante em pó de repolho roxo

Para a secagem do extrato de repolho roxo foram utilizados 85 mL de extrato para cada repetição de secagem no liofilizador, sendo adicionados 15% de maltodextrina (agente

estabilizante) 10 DE (dextrose equivalente). As condições de secagem por liofilização foram: pressão 4,2 mm Hg, temperatura de congelamento  $-75^{\circ}\text{C}$ , temperatura do condensador de  $-40 \pm 5^{\circ}\text{C}$  e temperatura de trabalho  $-30 \pm 1^{\circ}\text{C}$ . O tempo de processo foi de aproximadamente 48 horas. O material se encontrava congelado em camadas finas de 5 mm, em bandejas plásticas com diâmetro de 10 cm.

Os produtos foram recolhidos na forma de pó (Figura 2) e acondicionados em embalagens laminadas flexíveis, própria para alimentos, e acondicionadas em temperatura ambiente, para posteriores análises.



**Figura 2.** Corantes liofilizados de repolho roxo em diferentes formulações

#### **Análises físico-químicas dos corantes em pó de repolho roxo**

As análises físico-químicas dos corantes liofilizados foram realizadas em triplicata de acordo com o IAL (2008) no Laboratório de Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas (LAPPA) da Unidade Acadêmica de Engenharia Agrícola (UFCEG) as quais foram: pH; sólidos solúveis totais (SST); acidez total titulável (ATT em % ácido cítrico); teor de água (%) em estufa à vácuo a  $105^{\circ}\text{C}$ ; As características de cor foram avaliadas através de um espectrofotômetro portátil Hunter Lab Mini Scan XE Plus, modelo 4500 L, com obtenção dos parâmetros luminosidade ( $L^*$ ), intensidade de vermelho ( $+a^*$ ) e intensidade de amarelo ( $+b^*$ ). A atividade de água ( $a_w$ ) a  $25^{\circ}\text{C}$ , foi medida em um instrumento digital Aqua-Lab 3TE fabricado pela Decagon Devices Inc., EUA.

A determinação de antocianinas e flavonóides seguiu o método descrito por Francis (1982), e a leitura dos resultados em espectrofotômetro UV-VIS (AGILENT 8453) a um comprimento de onda de 535 e 374 nm de absorbância, respectivamente, os resultados expressos em mg/100 g.

Para análise estatística dos dados foi usado delineamento inteiramente casualizado (DIC) no software ASSISTAT versão 7.7 Beta (SILVA e AZEVEDO, 2009), com uso da comparação entre médias por meio do teste Tukey.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição físico-química contempla uma variedade de características que diferenciam constituintes individuais, os quais definem a qualidade final dos produtos oriundos de fontes naturais. Na Tabela 1 estão descritos os resultados referentes aos valores médios do pH, teor de água (%), atividade de água (aw) e acidez total titulável (% ácido cítrico) e sólidos solúveis total (°Brix) dos extratos liofilizados de repolho roxo.

**Tabela 1.** Caracterização físico-química dos corantes liofilizados de repolho roxo

Parâmetros	Corantes				
	Puro	Gálico 1%	Tânico 1%	C.V%	MG
pH	3,38	3,36	3,35	0,07	3,36
Teor de água (%)	5,34 b	6,44 a	4,81 b	4,15	5,53
Aw	0,105 b	0,116 ab	0,128 a	6,45	0,116
ATT (% Ácido cítrico)	1,57 c	3,21 a	2,20 b	3,49	2,33
SST (°Brix)	26,60 a	24,60 b	22,60 c	0,64	24,60

\*ATT - Acidez total titulável; C.V - Coeficiente de variação; M.G - Média geral; Médias seguidas das mesmas letras nas linhas não diferem estaticamente pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade

Os valores médios de pH obtidos para os corantes de repolho roxo estão dentro da faixa considerada ácida, como está expresso na Tabela 1, característica comum e esperada já que os corantes formulados foram acidificados para induzir a copigmentação. Considerando o nível de conservação do produto alimentício, o pH ácido pode ser considerado benéfico.

Por ser um vegetal rico em antocianinas, diversos estudos sobre o repolho roxo e seus bioativos evidenciam que uma variação de pH tem relação direta com a cor e a estabilidade química desse grupo de substâncias (LOPES et al., 2007). Foi observado que em soluções de pH ácido, menor que 7, as antocianinas tendem a apresentar uma cor vermelha intensa e que com o aumento do pH a tonalidade do vermelho vai diminuindo e assumindo uma coloração azul em soluções alcalinas onde o pH é superior a 7, porém o aumento do pH compromete sua estabilidade (MAZZA & BROUILLARD, 1987).

Com relação ao teor de água nas amostras do corante em pó de repolho roxo observou-se uma diferença estatística na formulação gálico 1% das demais, sendo essa com valor de 6,44%, enquanto as amostras do corante nas formulações puro e tânico 1% obtiveram valores de 5,34 e 4,81%, respectivamente. Calheiro et al. (2015) observaram teores de água superiores a 12% para o pó de pimentão, por secagem realizada em leite de jorro nas temperaturas de 50,

60 e 70 °C. O valor de atividade de água encontrados nesse trabalho foi de 0,105 para o corante puro, 0,128 e 0,116 para os corantes adicionados de ácido gálico e tânico, respectivamente. Essa análise é de grande importância, pois a atividade de água influencia sobre a vida útil do produto onde valores aproximados de 1 aumentam as alterações químicas, físicas e microbiológicas e favorecem a deterioração da qualidade do produto, portanto, o controle da temperatura, atividade de água e umidade são fatores essenciais na preservação da qualidade de um alimento (SARANTOPOULOS et al., 2011).

Os corantes liofilizados de repolho roxo apresentaram valores de 1,57, 3,21 e 2,20% de ácido cítrico para acidez total titulável. Segundo Calegaro et al. (2002) o aumento na acidez deve ser consequência da síntese de ácidos orgânicos, o que foi observado neste estudo para as formulações em que foram adicionados ácidos em sua composição.

Os sólidos solúveis apresentaram valores de 26,67, 24,67 e 22,60 °Brix para as formulações puro, gálico e tânico, respectivamente, valores aproximados foram encontrados por Lins et al. (2016) ao estudarem o pó do repolho roxo em diferentes temperaturas, obtendo valores de 20, 25 e 27° Brix quando variaram a temperatura de secagem em 60, 70 e 80°C, respectivamente. Almeida et al. (2015) encontraram valor de sólidos solúveis de 3,2 °Brix para o repolho roxo *in natura*. Tal comportamento se dá em consequência da diminuição do teor de água no meio, ocasionado por um aumento da precipitação de compostos que se encontravam originalmente em solução.

Na Tabela 2 se observa que o parâmetro luminosidade diferiu entre si, tendo o menor valor de L\* obtido na formulação do corante Tânico 1%, indicando que a amostra do corante que sofreu a copigmentação induzida na formulação resultou na obtenção um pó relativamente mais escuro, seguido da formulação com ácido gálico na composição e por fim o corante puro. O efeito de copigmentação nos corantes liofilizados resultou na diminuição do parâmetro L\*.

Quanto aos valores de a\* houve um aumento significativo com a adição dos ácidos, sendo a formulação do Tânico 1% o que apresentou um maior aumento, com valor de 38,27 o que significa uma maior intensidade dos pigmentos vermelhos presentes na amostra. O menor valor do parâmetro a\* foi obtido na amostra do corante controle, puro, com valor de 34,79.

Quanto ao parâmetro colorimétrico -b\*, a que se refere a intensidade de azul presente nas amostras, observa-se comportamento inverso ao dos parâmetros a\*, ou seja, à medida que a intensidade do vermelho aumenta, ocorre a diminuição de pigmentos azuis presentes. Observa-se valores negativos de -4,14, -2,34 e -1,13 para as formulações: puro, gálico 1% e tânico 1%, respectivamente, indicando uma tendência da coloração para tonalidade azul. Lins

et al. (2016), ao analisarem os parâmetros colorimétricos para o pó do repolho roxo seco em diferentes temperaturas em leito de jorro, observaram comportamento contrário ao do presente estudo, onde ocorreu um aumento na luminosidade e redução nas tonalidades vermelha e amarela, tendo assim um produto final de cor mais clara. Tal comportamento deve-se ao fato do método de secagem empregado, pois, quando expostas à altas temperaturas, as antocianinas são mais facilmente degradadas, o que interfere diretamente na coloração da amostra.

**Tabela 2.** Caracterização colorimétrica dos corantes liofilizados de repolho roxo

Parâmetros	Corantes				
	Puro	Gálico 1%	Tânico 1%	C.V%	MG
Luminosidade	26,45 a	25,56 b	24,89 c	0,27	25,64
IV (+a*)	34,79 c	36,97 b	38,27 a	0,77	36,68
IA (-b*)	-4,15 a	-2,34 b	-1,13 c	8,31	-2,54

IV: intensidade de vermelho; IA: intensidade de amarelo; C.V.: coeficiente de variação; M.G.: média geral. Obs.: Médias seguidas das mesmas letras nas linhas não diferem estaticamente pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Os dados da Tabela 3 mostram que, a eficiência do processo de captação de antocianinas a partir do extrato líquido foi satisfatória. Este presente trabalho apresentou valores maiores do que o relatado por Silva et al. (2010), onde obtiveram 11,82 mg/100 g pó de antocianinas totais, quando estes autores atomizaram extrato da casca da jabuticaba com 30% de maltodextrina. Comparando-se os teores de antocianinas totais, dos corantes formulados com ácido orgânico e o puro, observa-se redução deste último, indicando que houve efeito positivo da copigmentação nos corantes em pó.

Concenço et al. (2015) avaliaram o teor de antocianinas de extrato liofilizado de mirtilo (*Vaccinium myrtillus*) e obtiveram valor de 2938,94 mg/100 g. Valduga et al. (2008) avaliaram antocianinas de extrato liofilizado do bagaço de uva Isabel (*Vitis labrusca*), obtendo valores médios de 143 mg/100g de antocianinas.

O teor de flavonóides totais apresentou diferença significativa entre os corantes obtidos, sendo a formulação do ácido gálico 1% a que melhor se sobressaiu com valor de 16,82 mg/100 g.

Ao estudar o efeito da liofilização com e sem adição de adjuvante de secagem, goma arábica, na composição bioativa de extratos de morango e de kiwi, Farinha (2014) não observou diferenças significativas na preservação dos compostos fenólicos e da atividade antioxidante, tendo este processo levado a uma perda de compostos bioativos.

**Tabela 3.** Análise de antocianinas e flavonóides dos corantes liofilizados de repolho roxo

Parâmetros	Corantes				
	Puro	Gálico 1%	Tânico 1%	C.V%	MG
Antocianinas (mg/100 g)	46,25 b	48,07 a	47,45 a	0,54	47,26
Flavonoides (mg/100 g)	15,95 c	16,82 a	16,34 b	0,61	16,37

C.V - Coeficiente de variação; M.G - Média geral; Médias seguidas das mesmas letras nas linhas não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade

#### 4. CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos no presente estudo, pode-se concluir que o repolho roxo além de ser uma fonte de corante natural é rico em antioxidantes, podendo ser usado para, além de conferir cor, como um aditivo funcional agregando valor a produtos alimentícios.

A adição de ácidos orgânicos na formulação de corantes mostrou-se eficiente quanto a retenção de antocianinas e intensidade da cor, concluindo-se então que estes componentes agiram de forma esperada quando induzida a copigmentação dos extratos. A formulação de ácido tânico 1% apresentou um melhor comportamento quanto aos parâmetros colorimétricos e teor de flavonóides, quando comparada as demais formulações.

O aprofundamento de pesquisas com o uso de ácidos orgânicos para estabilidade de antocianinas é necessário para produção de corante natural alimentício, tendo em vista a escassez de estudos neste seguimento.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, J. C.; SEVERO, D. S.; ARAÚJO, A. S.; CORDEIRO, M. A. S.; DEODATO, J. N. V. Obtenção de corante do repolho roxo (*Brassica oleracea*) por dois métodos de extração. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 10, n. 3, p.47-51, 2015.
- BIANCHI, M. de L. P.; ANTUNES, L. M. G. Radicais livres e os principais antioxidantes da dieta. **Revista de Nutrição**, v. 10, n. 2, p. 99-105, 2011.
- CALEGARO, J. M.; PEZZI, E.; BENDER, R. J. Utilização de atmosfera modificada na conservação de morangos em pós-colheita. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 27, n. 8, p. 127-134, 2002.
- CALHEIRO, N.; MARQUARDT, L.; OLIVEIRA, M. S. R. de; BACCAR, N. D. M.; ROHLFES, A. L. B.; GALLI, D. C. Condições de secagem para obtenção de farinha de pimentão. In: Seminário de Iniciação Científica, **Anais...** 249p. 2015.
- CONCENÇO, F. I. G. R.; STRINGHETA, P. C.; RAMOS, A. M.; OLIVEIRA, I. H. T.; LEONE, R. S. Desenvolvimento e avaliação da qualidade da polpa e extrato de mirtilo (*vaccinium myrtillus*) em pó. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 9, n. 2, p. 1847-1859, 2015.
- FARINHA, P. M. D. **Efeito da liofilização e da adição de goma arábica no potencial bioativo de extratos de morango e kiwi**. Dissertação (Mestrado em Inovação e Qualidade na Produção Alimentar) - Escola Superior Agrária, Portugal. 86 p. 2014.
- JING, P.; GIUSTI, M. M. Characterization of anthocyanin-rich waste from purple corncobs (*Zea mays* L.) and its application to color milk. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 22, p. 8775 -8781. 2005.
- LINS, A. D. F.; SILVA, F. B.; NUNES, J. S.; ROCHA, A. P. T.; ARAÚJO, G. T. Influência da temperatura de secagem em leite de jorro sob as características físico químicas do repolho roxo. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 11, n. 2, p. 5-8, 2016.
- LOPES, T. J.; XAVIER, M. F.; QUADRI, M. G. N.; QUADRI, M. B. Antocianinas: uma breve revisão das características estruturais e da estabilidade. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 13, n. 3, p. 291-297, 2007.
- MAZZA, G.; BROUILLARD, R. Recent developments in the stabilization of anthocyanins in food products. **Food Chemistry**, v. 25, p. 207-225, 1987.
- NUNES, L. I.; MERCADANTE, A. Z.; Antioxidantes alimentares importância química e biológica. **Revista da Sociedade Brasileira de Alimentação e Nutrição**, v. 34, n. 3, p. 231-247, 2011.
- PAIK, S. S.; JEONG, E.; JUNG, S. W.; HA, T. J.; KANG, S.; SIM, S.; JEON, J. H.; CHUN, M. H.; KIM, I. B. Anthocyanins from the seed coat of black soybean reduce retinal 289 degeneration induced by N-methyl-N-nitrosourea. **Experimental Eye Research**. v. 97, n. 1, p. 55-62. 2012.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Natural food pigments and colorants. **Current Opinion in Food Science**, v. 7, n.1, p. 20-26. 2016.

SARANTOPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; CANAVESI, E. Requisitos de conservação de alimentos em embalagens flexíveis. **ITAL**, v. 3, n. 5, p. 215-221, 2011.

SHIPP, J.; ABDEL-AAL, E. S. M. Food applications and physiological effects of anthocyanins as functional food ingredients. **The Open Food Science Journal**, v. 4, n.1, p. 7-22. 2010.

SILVA, M. L. C.; COSTA, R. S.; SANTANA, A. S.; KOBLITZ, M. G. B. Compostos fenólicos, carotenoides e atividade antioxidante em produtos vegetais. Universidade Federal de Santana. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 3, p. 669-682, 2010.

VALDUGA, E.; LIMA, L.; PRADO, R.; PADILHA, F. F.; TREICHEL, H. Extração, secagem por atomização e microencapsulamento de antocianinas do bagaço da uva isabel (*vitis labrusca*). **Ciência Agrotécnica**, Lavras, v. 32, n. 5, p. 1568 - 1574, 2008.

VALLS, J; MILLÁN, S.; MARTÍ, M. P.; BORRÀS, E.; AROLA, L. Advanced separation methods of food anthocyanins, isoflavones and flavanols. **Journal of Chromatography A**, v. 43, n. 3. p. 7143-7172. 2009.

WROLSTAD, R. E.; CULVER, C. A. Alternatives to those artificial FD&C food colorants. **Annual Review of Food Science and Technology**, v. 3, n.1, p. 59-77. 2012.

### **Estabilidade de corantes em pó de antocianinas extraídas do repolho roxo**

**RESUMO:** Nos últimos anos, em virtude do expressivo crescimento das indústrias alimentícias, a produção de corantes sintéticos aumentou de forma significativa. O grande problema destes aditivos está nos efeitos nocivos à saúde humana, já que a sua única função é colorir os alimentos. Tendo conhecimento desse risco e na busca de boa qualidade de vida, consumidores de alimentos coloridos artificialmente buscam por alternativas naturais, que além de tornar o alimento atrativo apresentem propriedades benéficas quando consumidos. Embora os corantes naturais apresentem desvantagens quanto a sua estabilidade, esses conquistam cada ano uma nova parcela do mercado. Estudos de estabilidade de corantes naturais tem sido foco de pesquisadores, na busca de oferecer ao mercado um aditivo natural, saudável e de aplicação viável para a indústria alimentícia. O presente estudo propõe realizar a obtenção de corante natural liofilizado a partir do repolho roxo, avaliar seu comportamento e estabilidade quando induzido a copigmentação com ácido gálico e tânico, ambos a 1%, em diferentes temperaturas por um período de 15 dias. Para desenvolvimento deste trabalho, realizou-se a extração das antocianinas do repolho roxo com uso de solvente etanol + HCL, foi induzida a copigmentação das antocianinas nos extratos com ácidos orgânicos, uma amostra do extrato puro foi mantida para efeito de comparação no comportamento do pigmento, resultando assim em três formulações de corantes. As amostras foram submetidas a secagem por liofilização, com adição de 15% de maltodextrina 10 (DE). Os corantes obtidos foram armazenados em embalagens laminadas flexíveis, em duas temperaturas, ambiente a 25 °C ( $\pm 2$ ) e refrigerada a 10 °C. Avaliou-se a estabilidade dos corantes durante o armazenamento de 15 dias, quanto aos parâmetros colorimétricos e análises de antocianinas, sendo essas realizadas em triplicata e a cada 72 h. Os resultados das antocianinas durante o armazenamento mostraram que a adição dos ácidos resultou em comportamento satisfatório, quanto à retenção desses bioativos, principalmente para a formulação de ácido gálico 1% na temperatura de 10 °C, onde no tempo 0 obteve um valor de 45,44 mg/100 g e ao fim do armazenamento, com 15 dias, 44,98 mg/100 g. Também notou-se o mesmo comportamento para os parâmetros colorimétricos, onde as amostras induzidas a copigmentação garantiram uma cor mais intensa, nas duas temperaturas estudadas.

**Palavras-chave:** copigmentação, cor, armazenamento

## Stability of anthocyanins in lyophilized purple cabbage colors

**ABSTRACT:** In recent years, due to the significant growth of the food industry, the production of synthetic dyes has increased significantly. The major problem with these additives is the harmful effects on human health, since their only function is to color the food. Knowing this risk and in the search for a good quality of life, consumers of artificially colored foods seek natural alternatives, which in addition to making food attractive have beneficial properties when consumed. Although natural colorants have disadvantages in terms of their stability, they have a new market share each year. Studies on the stability of natural dyes have been the focus of researchers in the quest to offer the market a natural additive, healthy and of viable application for the food industry. The present study proposes to obtain a natural lyophilized dye from purple cabbage, to evaluate its behavior and stability when induced to copigmentation with gallic and tannic acid, both at 1%, at different temperatures for a period of 15 days. For the development of this work, the extraction of the anthocyanins of the purple cabbage with ethanol solvent + HCL, the copigmentation of the anthocyanins in the extracts with organic acids was carried out, a sample of the pure extract was maintained for comparison effect in the behavior of the pigment, thus resulting in three dye formulations. The samples were lyophilized dry, with addition of 15% maltodextrin 10 (DE). The obtained dyes were stored in flexible laminated containers, at two temperatures, at 25 °C ( $\pm 2$ ) and refrigerated at 10 °C. The stability of the dyes during the storage of 15 days for the colorimetric parameters and analyzes of anthocyanins were evaluated in triplicate and every 72 h. The results of the anthocyanins during the storage showed that the addition of the acids resulted in a satisfactory behavior regarding the retention of these bioactives, mainly for the formulation of 1% gallic acid at 10 °C, where at time 0 it obtained a value of 45.44 mg/100 g and at the end of storage, at 15 days, 44.98 mg/100 g. The same behavior was also observed for the colorimetric parameters, where the samples induced by copigmentation ensured a more intense color in the two temperatures studied.

**Key-words:** copigmentation, color, storage

### 1. INTRODUÇÃO

Um estudo realizado por Habibi et al. (2015) os autores afirmam que a produção de corantes e pigmentos responsáveis por cor, apresentou números equivalente a 700.000 toneladas de 10.000 tipos diferentes, englobando o uso em diversas áreas da produção

industrial. Com o crescimento do setor alimentício e aumento dos números de indústrias de alimentos, fez-se necessário a busca por novas fontes desses aditivos, que está disponível no mercado na forma de corante natural e sintético. Tendo em vista que esse último é adicionado nos alimentos e bebidas com o único objetivo de conferir cor, tornando-os mais atrativos, seu uso é justificado exclusivamente através do ponto de vista comercial e tecnológico.

A aparência de um produto é quesito importante na intenção de compra do consumidor, mas estudos mostram que não basta apenas uma boa aparência, os consumidores estão cada vez mais exigentes e conscientes sobre saúde e bem-estar. Entre os avanços mais polêmicos da indústria alimentícia, destaca-se o uso de corantes, pois sua aplicação justifica-se somente por questões de hábitos alimentares. Os corantes artificiais estão sempre na mira das investigações científicas, por esses serem prejudiciais à saúde e apresentarem reações adversas em alguns consumidores (PRADO e GODOY, 2003). Por esse motivo, destaca-se a importância de estudos sobre o desenvolvimento de corantes naturais que venha a substituir parcial ou totalmente uso dos sintéticos (PRADO e GODOY, 2007).

As antocianinas são compostos bioativos encontrados em vegetais e representam a maior classe de pigmentos naturais do reino vegetal, sendo encontradas em diversas flores e frutos (FIB, 2009). Esses compostos podem ser utilizados na coloração de alimentos, porém, apresentam grande instabilidade quanto a extração e armazenamento. Pesquisas estão voltadas para melhorar a estabilidade desses compostos bioativos durante a extração, armazenamento e aplicabilidade (WANZENNE, 2005).

Das fontes de corantes naturais conhecidas, o repolho roxo destaca-se pela alta concentração de antocianinas. Pesquisas realizadas por Idaka (1987), Nakatani et al. (1987), Ikeda et al. (1987) identificaram mais de 15 antocianinas existentes nesta hortaliça. Segundo Bridle e Timberlake (1997); Chigurupati et al. (2002) o fato de ocorrer uma extensiva acilação nos pigmentos do repolho roxo proporcionam uma melhor estabilidade e alto poder tintorial. Além disso, apresenta vantagem comercial por ser um vegetal de fácil acesso e de baixo custo.

Diante do exposto e devido a sensibilidade de degradação apresentada pelas antocianinas, pesquisas estão voltadas para a viabilização da implantação dos corantes naturais frente a sua produção, armazenamento e aplicação. Dessa forma, os objetivos deste trabalho referem-se em otimizar e buscar condições ótimas para a estabilidade e armazenamento de corantes liofilizados de repolho roxo durante 15 dias, em condições ambientais e a 10 °C.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### Obtenção e processamento da matéria prima

As hortaliças provenientes da zona rural do município de Lagoa Seca, PB, foram adquiridas em estágio de maturação comercial, e transportadas para o Laboratório de Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas (LAPPA) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), onde foram recepcionadas e selecionadas.

Para a obtenção do extrato utilizou-se a metodologia descrita por Nazaré et al. (2002), na proporção 1:2 p/v, e uso de solvente constituído por álcool etílico 70% acidificado com ácido clorídrico 1,0 N até pH 3,0. A mistura foi macerada e mantida em repouso por 48 h a temperatura ambiente de 25°C ( $\pm 2$ ), em recipiente de vidro com tampa e envolto por papel alumínio, sendo homogeneizada por agitação manual e lenta a cada 6 h. Após o repouso o extrato foi submetido a duas filtragens, sendo a primeira em peneira de aço inoxidável e a segunda a vácuo com papel de filtro whatman nº 2 e funil de Büchner.

Para a evaporação do solvente a amostra foi concentrada em rota evaporador a vácuo a  $\pm 35^\circ\text{C}$ , até eliminação total do solvente.

### Obtenção dos corantes em pó de repolho roxo

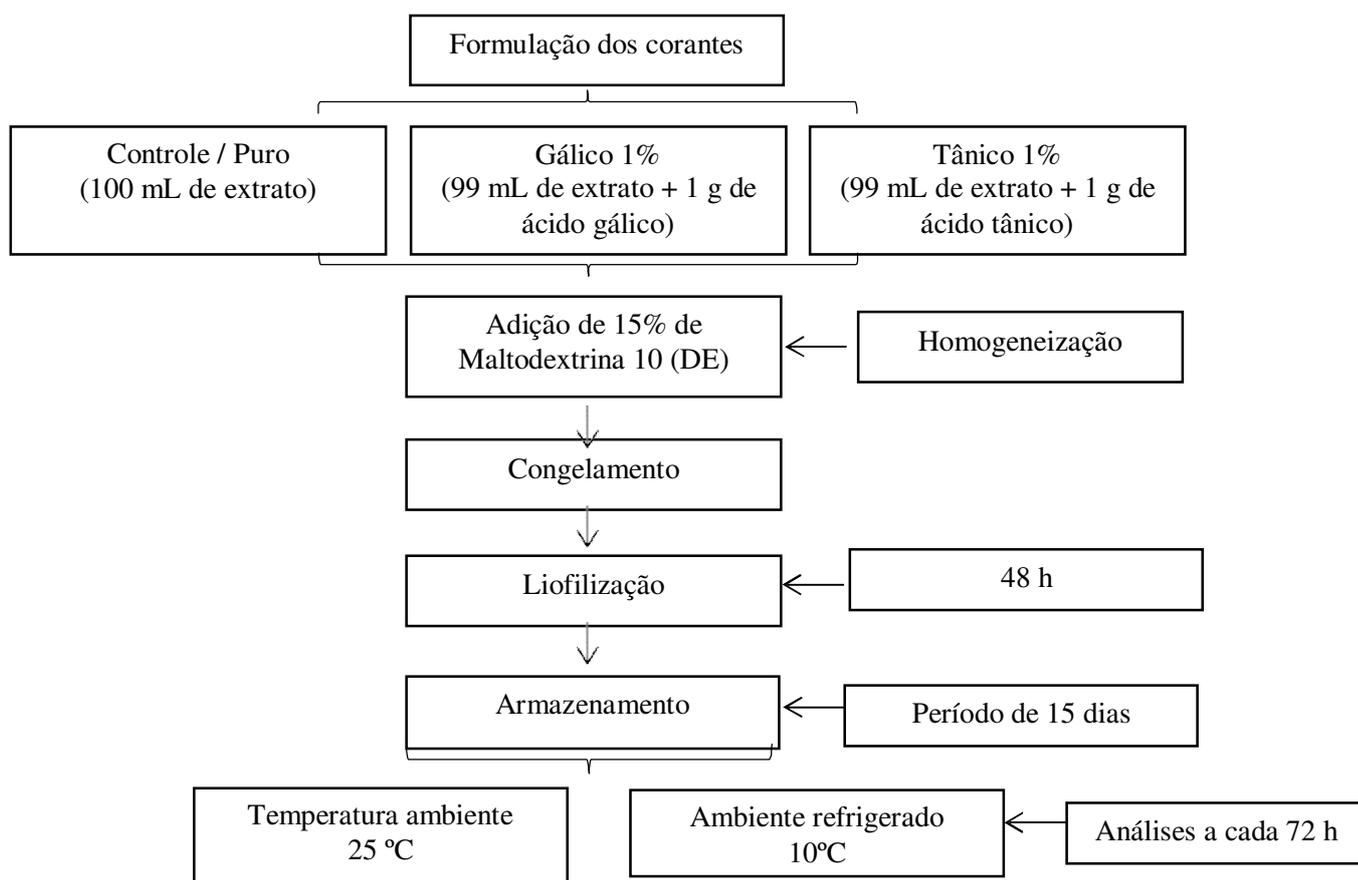
Para o processo de liofilização dos extratos de repolho roxo, a formulação dos corantes deu-se da seguinte maneira: Para F1/puro: Extrato puro; F2/Gálico 1%: Extrato com 1% de ácido gálico na formulação e F3/Tânico 1%: Extrato com 1% de ácido tânico. Para todas as formulações adicionou-se 15% de maltodextrina como estabilizante, devido a fácil dissolução com dextrose equivalente 10 (DE), no intuito de melhorar o manuseio do pó e a proteção contra a absorção de umidade do meio ambiente. Essa percentagem foi estabelecida após testes preliminares respeitando a concentração máxima de 30%.

Após formuladas, as amostras foram homogeneizadas até total dissolução e congeladas para então serem liofilizadas.

As condições de secagem por liofilização foram: pressão 4,2 mm Hg, temperatura de congelamento  $-75^\circ\text{C}$ , temperatura do condensador de  $-40 \pm 5^\circ\text{C}$  e temperatura de trabalho  $-30 \pm 1^\circ\text{C}$ . O tempo de processo foi de aproximadamente 48 h. O material foi congelado em camadas finas de 5 mm, em bandejas plásticas com diâmetro de 10 cm.

Os produtos foram recolhidos na forma de pó e acondicionados em embalagens laminadas flexíveis com capacidade de 500 g, própria para alimentos, e acondicionadas em duas temperaturas, ambiente e refrigerada, para posteriores análises.

Na Figura 1 estão descritas as etapas para obtenção dos corantes em pó de repolho roxo.



**Figura 1.** Etapas de obtenção do corante em pó de repolho roxo

### Armazenamento e estabilidade

Para a realização do estudo da estabilidade, os corantes em pó de repolho roxo obtido por liofilização foram pesados em quantidades aproximadas de 50 g e acondicionados em embalagens laminadas flexíveis, que foram seladas e armazenadas em temperaturas diferentes, uma amostra de cada formulação foi armazenada em temperatura ambiente da cidade de Campina Grande, 25 °C ( $\pm 2$ ), e outra em ambiente refrigerado a uma temperatura de 10°C por um período de 15 dias. As embalagens utilizadas nesse estudo foram embalagens laminada

formada pela junção de Alumínio/PET 17g/m<sup>2</sup> + ADES 2g + Alumínio 21,6 + ADES 2 g + Filme PE 80g/m<sup>2</sup>.

Desde o início do armazenamento (tempo zero) e a cada 72 horas foi feito o acompanhamento da estabilidade dos corantes através da determinação de antocianinas totais e parâmetros colorimétricos. A determinação de antocianinas foi realizada de acordo com o método descrito por Francis (1982), onde foi dissolvido 0,2 g da amostra em 10mL da solução extratora, etanol-HCL (1,5 N) na proporção 85:15, em ambiente escuro e deixados em repouso por 24h sob refrigeração. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro a um comprimento de onda definido em 535 nm para absorbância.

As características de cor foram avaliadas através de um espectrofotômetro portátil Hunter Lab Mini Scan XE Plus, modelo 4500 L, com obtenção dos parâmetros luminosidade (L\*), intensidade de vermelho (+a\*) e intensidade de amarelo (+b\*).

### **Análise estatística**

A análise estatística do armazenamento dos corantes formulados foi realizada em um delineamento inteiramente casualizado, disposto em esquema fatorial 3 x 2 x 6, sendo 3 formulações (puro, tânico 1% e gálico %), 2 temperaturas (ambiente e refrigerado) e 6 períodos de armazenamento (0, 3, 6, 9, 12 e 15 dias), sendo todo experimento realizado em triplicata.

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA), teste de comparação de média de acordo com o teste de Tukey a 5% de probabilidade. Empregando-se o Programa Computacional Assistat 7.7 (SILVA e AZEVEDO, 2016).

## **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Na Tabela 1 têm-se os valores encontrados de antocianinas para os corantes liofilizados, puro, gálico 1% e tânico 1%, respectivamente, e seu comportamento durante o armazenamento em condições ambientais a  $\pm 25$  °C e refrigerado a 10 °C durante um período de 15 dias.

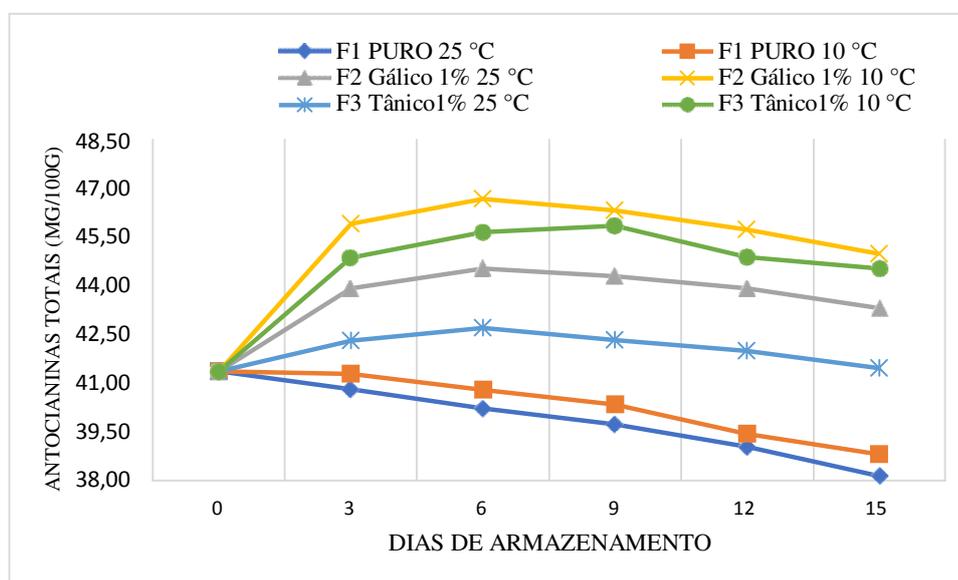
Os dados da Tabela 1 demonstram que, a copigmentação causa um efeito retardante na degradação de antocianinas, sendo que a menor degradação ocorreu na amostra acrescida de ácido gálico armazenada sob refrigeração, na temperatura de 10 °C. Neste trabalho apresentou comportamento semelhante ao que é relatado por Sari et al. (2012) e Aguilera et al. (2016) ao trabalharem com jambolão e feijão preto respectivamente.

Enquanto que na Figura 2, observa-se o comportamento das antocianinas nos corantes formulados de repolho roxo liofilizados durante o período de armazenamento.

**Tabela 1.** Valores de antocianinas durante o armazenamento dos corantes liofilizados de repolho roxo

Formulação F1 (Puro)	T °C	Tempo (dias)					
		0	3	6	9	12	15
F1 (Puro)	25 °C	41,36 aA	40,81 bB	40,22 bC	39,73 bD	39,04 bE	38,14 bF
	10 °C	41,36 aA	41,28 aB	40,78 aC	40,34 aD	39,43 aE	38,80 aF
F2 (Gálico 1%)	25 °C	41,36 aD	43,91 bC	44,52 bA	44,28 bB	43,91 bC	43,31 bE
	10 °C	41,36 aE	45,93 aC	46,66 aA	46,32 aB	45,72 aD	44,98 aF
F3 (Tânico 1%)	25 °C	41,36 aC	42,30 bAB	42,70 bA	42,33 bB	41,99 bC	41,46 bC
	10 °C	41,36 aB	44,86 aB	45,64 aA	45,84 aA	44,87 aB	44,52 aB

DMS (F1) para colunas = 0,1692; DMS (F1) para linhas = 0,2533; MG (F1) = 40,15; CV (F1) = 0,25%; DMS (F2) para colunas = 0,1096; DMS (F2) para linhas = 0,1640; MG (F2) = 44,87; CV (F2) = 0,14%; DMS (F3) para colunas = 0,4447; DMS (F3) para linhas = 0,6655; MG (F3) = 43,56; CV (F3) = 0,61%; DMS = Desvio mínimo significativo; MG = Média geral; CV = Coeficiente de variação; Médias seguidas das mesmas letras minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade



**Figura 2.** Comportamento das antocianinas nos corantes liofilizados durante o armazenamento

De acordo com Cecchi (2003) o fator mais relevante para a estabilidade de antocianinas é a temperatura do armazenamento, diante disso as antocianinas sofrem hidrólise nas posições C-3, C-5 e C-7 do núcleo flavílico, sendo que um ou mais hidroxilas estão ligados a açúcares,

quando sujeita a elevação de temperatura, dessa maneira pode-se explicar o motivo do corante formulado com ácido gálico a 1%, armazenado sob refrigeração obteve uma melhor retenção de antocianinas, pois o mesmo abrevia as alterações oxidativas e, em consequência, a degradação do composto bioativo em estudo.

Octavia e Choo (2017) avaliaram a perda de antocianinas de morangos (*Fragaria × annanasa*) armazenadas sob refrigeração (4 °C) durante 6 dias. No decorrer desse período os frutos apresentaram dos três compostos bioativos em morangos variou de 17,5% a 88,1% (antocianina), 24,7% a 55,5% (ácido ascórbico) e 21,3 a 93,2% (folato).

Moura et al. (2017) averiguaram a estabilidade de extratos de *Hibiscus sabdariffa* L. encapsulados por gelificação iônica, demonstrando que a temperatura de armazenamento influencia na degradação das antocianinas durante o armazenamento, pois segundo os autores o aumento da temperatura de armazenamento reduziu a estabilidade de antocianinas.

Sui, Bary e Zhou (2016) analisaram a estabilidade de extratos aquosos de antocianinas e perceberam que a cor das soluções aquosas de antocianinas mudou drasticamente durante o armazenamento e que os extratos armazenados a 4 ° C apresentaram a melhor estabilidade química.

Conforme Weber, Boch e Schieber (2017) a adição de copigmentos levou a uma redução significativa nas perdas de antocianinas em comparação com amostras sem copigmentos, os autores ressaltam que este efeito estabilizador pode ser atribuído às propriedades antioxidantes dos copigmentos e prevenção da hidratação das antocianinas.

De acordo com Silva et al. (2010), durante o armazenamento podem ocorrer processos degradativos que afetam as antocianinas, fazendo com que elas sofram mudanças na sua coloração, tornando-se gradativamente menos intensa pela perda e/ou mudança de tonalidade por conta da formação de compostos de degradação, tendo como resultado uma cor diferente do início do armazenamento. Dessa maneira é necessário além da análise de presença de antocianinas uma análise colorimétrica do extrato, tendo em vista que essa degradação afeta a coloração do mesmo.

Na Tabela 2 têm-se os valores da luminosidade (L\*) dos corantes obtidos e seu comportamento durante o armazenamento de 15 dias em condições ambientais a  $\pm 25$  °C e refrigerado a 10 °C.

A luminosidade (L\*) representa a quantidade de luz refletida a partir da amostra com valores variando de 0 (preto) a 100 (branco) (MISHRA, GAUTAM, E SHARMA, 2013). Analisando os resultados de luminosidade obtidos para os extratos liofilizados verificou-se que

estes demonstram médias com tendência intermediária, embora os resultados se aproximaram mais do zero (preto) que do cem (branco). Pode-se perceber também uma tendência ao clareamento da amostra como o passar dos dias, isso indica que os extratos liofilizados sofrem degradação tornando a sua cor menos intensa, já que o  $L^*$  vai se aproximando mais do 100 que do 0. A menor variação de luminosidade ocorreu na formulação F2 sob refrigeração indicando que esse seria a melhor formulação e forma de armazenamento para manter o parâmetro de luminosidade estável.

**Tabela 2.** Valores da luminosidade ( $L^*$ ) durante o armazenamento dos corantes liofilizados de repolho roxo

Formulação	T °C	Tempo (dias)					
		0	3	6	9	12	15
<b>F1 (Puro)</b>	25 °C	28,18 aD	29,09 aCD	30,31 aC	31,74 aB	32,80 aB	33,59 aA
	10 °C	27,99 aD	28,28 aC	29,67 aB	30,17 bB	31,95 bA	32,46 bA
<b>F2 (Gálico 1%)</b>	25 °C	28,18 aE	28,70 aE	29,81 aD	31,26 aC	32,14 aB	33,16 aA
	10 °C	27,99 aC	28,33 aC	28,36 bC	29,45 bB	30,01 bB	31,22 bA
<b>F3 (Tânico 1%)</b>	25 °C	28,18 aE	28,89 aE	29,67 aD	30,52 aC	31,75 aB	32,78 aA
	10 °C	27,99 aF	28,62 aE	29,33 aD	29,97 bC	30,78 bB	31,75 bA

DMS (F1) para colunas = 0,8301; DMS (F1) para linhas = 1,2424; MG (F1) = 30,36; CV (F1) = 1,62%; DMS (F2) para colunas = 0,3747; DMS (F2) para linhas = 0,5608; MG (F2) = 29,88; CV (F2) = 0,74%; DMS (F3) para colunas = 0,4262; DMS (F3) para linhas = 0,6379; MG (F3) = 29,92; CV (F3) = 0,85%; DMS = Desvio mínimo significativo; MG = Média geral; CV = Coeficiente de variação; Médias seguidas das mesmas letras minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

Nas Tabelas 3 e 4, têm-se os valores da intensidade de vermelho ( $a^*$ ) e intensidade de azul ( $-b^*$ ) dos corantes obtidos e seu comportamento durante o armazenamento de 15 dias em condições ambientais a  $\pm 25$  °C e refrigerado a 10 °C.

Observando os valores obtidos das coordenadas colorimétricas ( $a^*$  e  $b^*$ ), é possível declararmos que as amostras se mantêm nas regiões do vermelho e do azul, já que a coordenada  $a^*$  encontra-se positiva e a coordenada  $b^*$  está negativa, com a combinação desses cromóforos a obtenção da coloração roxa, quando plotamos os pontos no gráfico de coloração CIElab. Podemos ainda dizer que com o passar dos dias de armazenamento a coordenada ( $a^*$ ) sofre uma diminuição, reduzindo assim a influência do vermelho na coloração do extrato liofilizado; o padrão apresentado para a coordenada  $b^*$  é de diminuição, indicando o aumento da influência do azul.

**Tabela 3.** Valores do parâmetro a\* (vermelho) durante o armazenamento dos corantes liofilizados de repolho roxo

Formulação	T °C	Tempo (dias)					
		0	3	6	9	12	15
F1 (Puro)	25 °C	46,25 aA	40,76 aB	39,96 aBC	39,33 aCD	38,81 aD	37,06 bE
	10 °C	44,88 aA	41,25 aB	40,14 aC	39,56 aC	38,55 aD	37,68 aD
<b>F2</b>							
<b>(Gálico 1%)</b>							
	25 °C	46,25 aA	44,10 aB	43,17 aC	42,12 aD	40,51 bE	39,74 bE
	10 °C	44,88 bA	43,32 bB	41,71 bC	41,17 bCD	41,35 aCD	40,79 aD
<b>F3</b>							
<b>(Tânico 1%)</b>							
	25 °C	46,25 aA	43,57 aB	41,29 aC	40,27 bD	39,85 aD	39,73 aD
	10 °C	44,88 bA	43,75 aA	41,60 aB	41,01 aB	39,61 aC	38,69 bC

DMS (F1) para colunas = 0,6026; DMS (F1) para linhas = 0,90183; MG (F1) = 39,78; CV (F1) = 0,90%; DMS (F2) para colunas = 0,5603; DMS (F2) para linhas = 0,8385; MG (F2) = 42,43; CV (F2) = 0,78%; DMS (F3) para colunas = 0,6351; DMS (F3) para linhas = 0,9504; MG (F3) = 41,56; CV (F3) = 0,91%; DMS - Desvio mínimo significativo; MG - Média geral; CV - Coeficiente de variação; Médias seguidas das mesmas letras minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

**Tabela 4.** Valores do parâmetro b\* (azul) durante o armazenamento dos corantes liofilizados de repolho roxo

Formulação	T °C	Tempo (dias)					
		0	3	6	9	12	15
F1 (Puro)	25 °C	-0,54 aE	-3,93 aDE	-4,34 aCD	-5,11 aBC	-5,76 aAB	-6,79 aA
	10 °C	-0,49 aD	-3,75 aCD	-3,75 aCD	-4,46 aBC	-5,06 aAB	-5,72 bA
<b>F2</b>							
<b>(Gálico 1%)</b>							
	25 °C	-0,54 aC	-0,68 aC	-1,08 aC	-2,32 aB	-3,71 aA	-4,25 aA
	10 °C	-0,49 aD	-0,50 aD	-0,72 aD	-1,56 bC	-2,27 bB	-3,08 bA
<b>F3</b>							
<b>(Tânico 1%)</b>							
	25 °C	-0,54 aC	-1,21 aC	-1,64 aC	-2,58 aB	-3,73 aA	-4,33 aA
	10 °C	-0,49 aD	-1,38 aC	-1,53 aBC	-2,19 aB	-3,16 bA	-3,55 bA

DMS (F1) para colunas = 0,7251; DMS (F1) para linhas = 1,0852; MG (F1) = 4,61; CV (F1) = 0,9,34%; DMS (F2) para colunas = 0,4419; DMS (F2) para linhas = 0,6614; MG (F2) = 1,75; CV (F2) = 1,50%; DMS (F3) para colunas = 0,5064; DMS (F3) para linhas = 0,7578; MG (F3) = 2,23; CV (F3) = 1,38%; DMS - Desvio mínimo significativo; MG - Média geral; CV - Coeficiente de variação; Médias seguidas das mesmas letras minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

Para Idham et al. (2012) que realizaram análises em extrato micro encapsulado de hibisco observaram que durante o armazenamento ocorreu uma redução da coordenada a\*, com diminuição na intensidade da coloração vermelha, assim como seu deslocamento para a coloração amarela com o passar do tempo, atribuindo esse comportamento à degradação das antocianinas durante o armazenamento.

Com relação a influência da copigmentação relacionada as coordenadas colorimétricas ( $a^*$  e  $b^*$ ), constatou-se que a variação ocorreu da seguinte maneira, para a coordenada  $a^*$  temos que a menor variação ocorreu na formulação F2/ácido gálico 1% sob refrigeração e para coordenada  $b^*$  a formulação F1/puro armazenada em ambiente refrigerado.

As Figuras 3 e 4 demonstram os gráficos do comportamento de  $C^*$  e  $\Delta E$  para os extratos de repolho roxo liofilizados e armazenados em diferentes temperaturas. Esses valores foram calculados a partir das coordenadas colorimétricas  $a^*$  e  $b^*$ , utilizando as seguintes fórmulas:

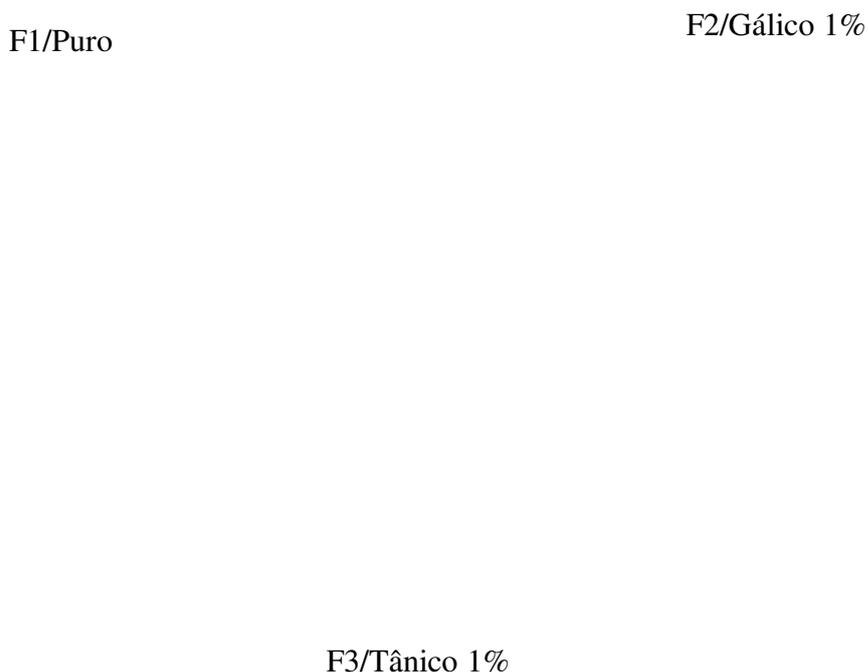
Para  $C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$ , e para  $\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$ .

F1/Puro

F2/Gálico 1%

F3/Tânico 1%

**Figura 3.** Comportamento de  $C^*$  (saturação) durante o armazenamento dos corantes liofilizados de repolho roxo



**Figura 4.** Comportamento de  $\Delta E$  (diferença de cor) durante o armazenamento dos corantes liofilizados de repolho roxo

Para a saturação ( $C^*$ ), que representa a intensidade da tonalidade, temos uma diminuição no decorrer dos dias de armazenamento, indicando uma cor menos saturada e menos pura em relação ao branco, com diminuição da intensidade de tonalidade do vermelho.

Sui, Bary e Zhou (2016) encontraram o mesmo padrão de diminuição da saturação  $C^*$  para extratos aquosos de antocianinas armazenados em diferentes temperaturas e relaciona essa diminuição com a degradação das antocianinas. Russo e Mercadante (2007) ao estudarem a cinética de degradação de cor de antocianinas extraídas da acerola também detectaram a diminuição da saturação com o decorrer do armazenamento.

Pode-se notar que a copigmentação contribui para um aumento da estabilidade da cor do extrato liofilizado, conforme o relatado por Sari et al. (2012) e Gris et al. (2007), que também utilizaram ácidos orgânicos para copigmentar as antocianinas.

A diferença de cor ( $\Delta E$ ) teve comportamento semelhante em todas as amostras analisadas, como pode ser observado na Figura 4, expressando o enfraquecimento da coloração ao longo do tempo de armazenamento. O parâmetro  $\Delta E$  é analiticamente classificado em muito distinto ( $\Delta E > 3,0$ ), distinto ( $1,5 < \Delta E < 3,0$ ) ou pouco distinto ( $\Delta E < 1,5$ ) (MA et al., 2015; TIWARI et al., 2008). Dessa forma pode-se perceber que no final do armazenamento o  $\Delta E$  é maior que 3,0 se encaixando em muito distinto.

De acordo com o observado na Figura 4, a menor variação de cor ocorreu na adição de ácido gálico como copigmentador e sobre refrigeração devido à adição de copigmentação, resultados semelhantes foram encontrados por Xu et al. (2015), Aguilera et al. (2016), Weber, Boch e Schieber (2017) Yan et al. (2013), ao utilizar um tipo diferente de copigmentação.

#### 4. CONCLUSÃO

Com os resultados expressos no presente trabalho, pode-se concluir que o uso dos ácidos orgânicos, gálico e tânico, como agentes de copigmentação das antocianinas, se mostrou eficiente na estabilidade do produto durante o armazenamento, retardando a degradação dos compostos bioativos presentes na amostra.

A adição de ácido gálico 1% na formulação do corante de repolho roxo além de apresentar um comportamento satisfatório quanto aos valores de antocianinas, na condição de armazenamento refrigerado a 10 °C, apresentou melhores resultados quanto aos parâmetros colorimétricos, mantendo a cor mais intensa durante o estudo.

Conclui-se que os ácidos orgânicos, gálico e tânico, se mostraram eficientes na estabilidade dos compostos bioativos estudados, sendo uma alternativa de estudos de estabilidades de corantes a base de antocianinas.

## 5. REFERÊNCIAS

- AGUILERA, Y.; MOJICA, L.; REBOLLO-HERNANZ, M.; BERHOW, M.; MEJÍA, E. G. de; CABREJAS, M. A. M. Black bean coats: New source of anthocyanins stabilized by b-cyclodextrin copigmentation in a sport beverage. **Food Chemistry**, v. 212, n.1, p. 561-570, 2016.
- BRIDLE, P.; TIMBERLAKE, C. F. Anthocyanins as natural food colours selected aspects. **Food Chemistry**, v. 58, n. 1, p. 103-109, 1997.
- CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. 2. ed. rev. Campinas, SP: Ed. da UNICAMP, 2003.
- CHIGURUPATI, N.; SAIKI, L.; GAYSER JR., C. Evaluation of red cabbage dye as a potential natural color for pharmaceutical use. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 241, n.2, p.293-299, 2002.
- FIB - Food Ingredients Brasil. **Corantes naturais**. Disponível em: [http://revistafi.com.br/upload\\_arquivos/201606/2016060825792001465237434.pdf](http://revistafi.com.br/upload_arquivos/201606/2016060825792001465237434.pdf) Revista-Fi Nº 18, 2011. Acesso em: 22 de dez. 2017.
- FRANCIS, F. J. **Analysis of anthocyanins**. In: MARKAKIS, P. (ed.) Anthocyanins as food colors. New York: Academic Press. p. 181-207. 1982.
- HABIBI, M. H.; HASSANZADEH, A.; MAHDAVI, S. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 2005. v. 172, n.1, p. 89-96.
- IDAKA, E., **Aciled anthocyanins from red cabbage**, Patente japonesa 62,209,173, 1987.
- IDHAM, Z.; MUHAMAD, I. I.; SARMIDI, M. R. Degradation kinetics and color stability of spray-dried encapsulated anthocyanins from Hibiscus Sabdariffa L. **Journal of Food Process Engineering**, v. 35, n. 4, p. 522-542, 2012.
- IKEDA, K.; KIKUZAKI, H.; NAKAMURA, M.; NAKATANI, N., Structure of two aciled anthocyanins from red cabbage (*Brassica oleracea*), **Chemistry Express**, v. 2, n. 9, p. 563-566, 1987.
- MISHRA, B. B.; GAUTAM, S.; SHARMA, A. Free phenolics and polyphenol oxidase (PPO): the factors affecting post-cut browning in eggplant (*Solanum melongena*). **Food Chemistry**, v.139, n. 1-4, p.105-114, 2013.
- MOURA, S.C.S.; BERLING, C.L.; GERMER, S.P.M.; ALVIM, I.D.; HUBINGER, M.D. Encapsulating anthocyanins from Hibiscus sabdariffa L. calyces by ionic gelation: Pigment stability during storage of microparticles. **Food Chemistry**, v. 241, p. 317-327, 2017.
- NAKATANI, N.; IKEDA, K.; NAKAMURA, M.; KIKUZAKI, H., Structure of diacyled anthocyanins from red cabbage (*Brassica oleracea*). **Chemistry Express**, v. 2, n. 9, p. 555-558, 1987.

NAZARÉ, R. F. R.; OLIVEIRA, M. S. P. de; CARVALHO, J. E. U. de. Avaliação de progenies de açaizeiro como fonte de corantes naturais para alimentos. In: Congresso Brasileiro de Fruticultura, 17, **Anais...** Belém, PA. 2002.

OCTAVIA, L.; CHOO, W.; FOLATE, S. Ascorbic acid, anthocyanin and colour changes in strawberry (*Fragaria × annanasa*) during refrigerated storage. **LWT - Food Science and Technology**, v. 86, n. 1, p. 652-659, 2017.

PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Corantes artificiais em alimentos. **Alimentos e Nutrição**, v. 14, n. 2, p. 237-250, 2003.

PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Teores de corantes artificiais em alimentos determinados por cromatografia líquida de alta eficiência. **Química Nova**, v, 30, n. 1, p. 268-73, 2007.

SARI, P.; WIJAYA, C. H.; SAJUTHI, D.; SUPRATMAN, U. Colour properties, stability, and free radical scavenging activity of jambolan (*Syzygium cumini*) fruit anthocyanins in a beverage model system: Natural and copigmented anthocyanins. **Food Chemistry**, v. 132, n.1, p. 1908-1914, 2012.

SILVA, F. de A. S. e.; AZEVEDO, C. A. V. de. The Assistat Software Version 7.7 and its use in the analysis of experimental data. **African Journal of Agricultural Research**, v.11, n.39, p.3733-3740, 2016.

SILVA, G. J. F. da; CONSTANT, P. B. L.; FIGUEIREDO, R. W. de; MOURA, S. M. Formulação e estabilidade de corantes de antocianinas extraídas das cascas de jabuticaba (*Myrciaria ssp.*). **Alimentos e Nutrição**, v. 21, n. 3, p. 429-436, 2010.

SUI, X.; BARY, S; ZHOU, W. Changes in the color, chemical stability and antioxidant capacity of thermally treated anthocyanin aqueous solution over storage. **Food Chemistry**, v. 192, n.1, p. 516-524, 2016.

WANKENNE, M. A. Os corantes naturais. **Revista Aditivos e Ingredientes**. Ed. Insumos, n38, p.32 - 50, 2005.

WEBER, F; BOCH, K; SCHIEBER, A. Influence of copigmentation on the stability of spray dried anthocyanins from blackberry. **LWT - Food Science and Technology**, v. 75, n. 1, p. 72 - 77, 2017.

XU, H.; LIU, X.; YAN, Q.; YUAN, F.; GAO, Y. A novel copigment of quercetagenin for stabilization of grape skin anthocyanins. **Food Chemistry**, v. 66, n. 1, p. 50-55, 2015.

YAN, Q.; ZHANG, L.; ZHANG, X.; LIU, X.; YUAN, F.; HOU, Z.; GAO, Y. Stabilization of grape skin anthocyanins by copigmentation with enzymatically modified isoquercitrin (EMIQ) as a copigment. **Food Research International**, v. 50, n. 2, p. 603-609, 2013.

