

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS  
MESTRADO EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

GABRIELA CAVALCA ONGARATTO

**CARMIM DE COCHONILHA ADSORVIDO EM HIDROXISSAL LAMELAR DE  
ZINCO COM ESTABILIDADE APRIMORADA PARA APLICAÇÃO EM  
PRODUTOS CÁRNEOS COZIDOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MEDIANEIRA

2021

**GABRIELA CAVALCA ONGARATTO**

**CARMIM DE COCHONILHA ADSORVIDO EM HIDROXISSAL LAMELAR DE  
ZINCO COM ESTABILIDADE APRIMORADA PARA APLICAÇÃO EM  
PRODUTOS CÁRNEOS COZIDOS**

**Cochineal carmine adsorbed on layered zinc hydroxide salt with improved stability for  
application in cooked meat products**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Profa. Dra. Cristiane Canan.

Coorientadora: Profa. Dra. Ana Cristina Trindade Cursino.

MEDIANEIRA

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do seu trabalho para fins não comerciais, desde que atribuam o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



Ministério da Educação

Universidade Tecnológica Federal do Paraná Câmpus Medianeira



GABRIELA CAVALCA ONGARATTO

**CARMIM DE COCHONILHA ADSORVIDO EM HIDROXISSAL LAMELAR DE  
ZINCO COM ESTABILIDADE APRIMORADA PARA APLICAÇÃO EM PRODUTOS  
CÁRNEOS COZIDOS**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Tecnologia De Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologia De Alimentos.

Data de aprovação: 23 de Fevereiro de 2021

Prof.a Cristiane Canan, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Adriana Aparecida Droval, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Danielle Cristina Barreto Honorato Ferreira, Doutorado - Instituto Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 23/02/2021.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por me guiar por este caminho e me conceder força para continuar nesta caminhada.

À minha família pelo apoio, principalmente a avó Iolanda, tia Inez e tio Beto pelo companheirismo e hospedagem.

Ao meu amor, Charleimar, fundamental nesta etapa da minha vida, por sempre me apoiar e me incentivar a buscar o melhor.

Às minhas queridas Professoras, orientadora Cristiane Canan e coorientadora Ana Cristina Trindade Cursino pelo grandioso jeito de ensinar, orientar, ajudar. Por toda sabedoria, conhecimentos compartilhados, paciência e contribuições para realização desta pesquisa.

À Professora Daneysa Lahis Kalschne pelos conselhos, por dispor do seu precioso tempo para me auxiliar, me ensinar e por estar sempre disposta a ajudar.

Aos meus colegas de turma e laboratório por toda ajuda e ensinamentos, em especial a Tatiane Bertoldo, Vanessa Fetsch e Gabriela Oro.

Ao grupo de Professores do PPGTA, Ângela, Aziza, Marinês, Rosana, em especial a Eliane Colla e Deisy Drunkler que foram minhas inspirações desde a graduação e fizeram meus olhos brilharem a seguir este caminho.

Ao Laboratório Interdisciplinar de Ciências Físicas na Universidade Federal da Integração Latino-Americana de Foz do Iguaçu e a Universidade Tecnológica Federal do Paraná de Londrina pela disponibilidade do difratômetro para realização das análises.

A todos aqueles que me apoiaram nesta longa caminhada e contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos órgãos de fomento, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código Financeiro 001, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Brasil (CNPq) e Fundação Araucária pela bolsa de estudo e por terem financiado parcialmente esta pesquisa.

## RESUMO

ONGARATTO, Cavalca Gabriela. **Carmim de cochonilha adsorvido em hidroxissal lamelar de zinco com estabilidade aprimorada para aplicação em produtos cárneos cozidos.** 2021. 52 folhas. Dissertação. (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2021.

A utilização de alternativas viáveis e seguras para substituir os sais de cura responsáveis pela cor e preservação dos produtos cárneos é um desafio, uma vez que os consumidores buscam alimentos mais saudáveis, mas estão acostumados com a cor rósea/avermelhada que é promovida pelo uso desses sais, os quais têm comprovados efeitos nocivos à saúde. Neste estudo, o hidroxissal lamelar de zinco (HNZ) foi sintetizado para imobilizar e aumentar a estabilidade do carmim de cochonilha, a fim de obter o corante híbrido (HNZ-carmim) para ser aplicado em produtos cárneos cozidos. O HNZ, o carmim de cochonilha e o HNZ-carmim foram caracterizados por difração de raios X (DRX), infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Posteriormente, foram elaboradas formulações de mortadelas e presuntos adicionadas de carmim de cochonilha ou HNZ-carmim e/ou sais de cura. As mortadelas foram embaladas em envoltório artificial e tiveram a cor avaliada por 40 dias e os presuntos foram fatiados, embalados com ou sem vácuo e expostos à luz fluorescente branca (1100 LUX) por 15 dias. Por DRX e FTIR observou-se que o HNZ-carmim apresentou estrutura lamelar e bandas relativas aos modos vibracionais do carmim de cochonilha e do hidroxissal lamelar de zinco, respectivamente. Por TGA/DSC, a mudança no padrão de comportamento térmico entre o corante carmim de cochonilha e o híbrido, evidencia a existência de interações entre o HNZ e o corante. Ao longo do armazenamento, as mortadelas adicionadas de HNZ-carmim apresentaram coloração rósea/avermelhada mais estável que as demais, inclusive as adicionadas de sais de cura, e quando o HNZ-carmim foi tratado com ultrassom antes do uso, a cor rósea/avermelhada além de estável foi mais intensa. Para presunto, foi possível discriminar as amostras com vácuo das amostras sem vácuo com base no valor de  $a^*$  (intensidade da cor vermelha), demonstrando a importância do vácuo na estabilidade da cor vermelha. No tempo 0, a formulação de presunto adicionada de HNZ-carmim teve cor vermelha mais intensa evidenciada pelo maior valor positivo de  $a^*$ , que chegou a ser 69% maior em relação à formulação adicionada de carmim de cochonilha. No decorrer do armazenamento, os presuntos (HNZ-carmim) embalados com e sem vácuo, mantiveram-se estáveis em relação aos valores de  $a^*$ , sem a perda da cor vermelha, enquanto o presunto adicionado de carmim de cochonilha embalado sem vácuo teve uma redução significativa de 52,5% da cor vermelha característica. O HNZ-carmim pode ser considerado um ingrediente alternativo aos sais de cura na obtenção da cor rósea/avermelhada dos produtos cárneos cozidos.

**Palavras-chave:** Sal de cura. Hidroxinitrato de zinco. Corante natural. Estabilidade de cor. Medida instrumental de cor.

## ABSTRACT

ONGARATTO, Cavalca Gabriela. **Cochineal carmine adsorbed on layered zinc hydroxide salt with improved stability for application in cooked meat products.** 2021. 52 sheets. Dissertation. (Master in Food Technology) - Federal University of Technology – Parana (UTFPR). Medianeira, 2021.

The use of viable and safe alternatives to replace the curing salts responsible for the color and preservation of meat products is a challenge, since consumers are looking for healthier food, but are used to the pink/reddish color that is promoted by the use of these salts, which also have proven harmful effects to health. In this study, layered zinc hydroxide salt (ZHN) was synthesized to immobilize and increase cochineal carmine stability, in order to obtain the hybrid dye (ZHN-carmine) to be applied in cooked meat products. ZHN, cochineal carmine and ZHN-carmine were characterized by X-ray Diffraction (XRD), Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). Subsequently, formulations of mortadella and hams were prepared added cochineal carmine or ZHN-carmine and/or curing salts. The mortadella was packaged in artificial wrap and had its color evaluated for 40 days, and the hams were sliced, packed with or without vacuum and exposed to white fluorescent light (1100 LUX) for 15 days. By XRD and FTIR it was observed that the ZHN-carmine had lamellar structure and bands related to the vibrational modes of cochineal carmine and layered zinc hydroxide salt, respectively. By TGA/DSC, the change in the pattern of thermal behavior between the cochineal carmine dye and the hybrid, shows the existence of interactions between the ZHN and the dye. During storage, mortadella added with ZHN-carmine presented a more stable pink/reddish color than the others, including those added with healing salts, and when ZHN-carmine was treated with ultrasound before use, the pink/reddish color besides being stable it was more intense. For ham, it was possible to discriminate the with or without vacuum-packed ham samples based on the value of  $a^*$  (intensity of the red color), demonstrating the importance of the vacuum-packed in the stability of the red color. At time 0, the ham formulation added with ZHN-carmine had a more intense red color, evidenced by the higher positive value of  $a^*$ , which was 69 % higher in relation to the formulation added with cochineal carmine. During storage, the hams (ZHN-carmine) packed with and without vacuum, remained stable in relation to the values of  $a^*$ , without the loss of red color, while the ham added with cochineal carmine packed without vacuum had a significant reduction of 52.5% of the characteristic red color. ZHN-carmine may be considered an alternative ingredient to curing salts in obtaining the pink/reddish color of cooked meat products.

**Keywords:** Curing salt. Zinc hydroxynitrate. Natural dye. Color stability. Instrumental color measurement.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1.</b> Representação da estrutura da mioglobina.....	15
<b>Figura 2.</b> Reações da mioglobina em carnes curadas.....	16
<b>Figura 3.</b> Representação da escala de cor do sistema CIELAB.....	18
<b>Figura 4.</b> Estrutura química do ácido carmínico.....	19
<b>Figura 5.</b> Estrutura química do carmim de cochonilha.....	19
<b>Figura 6.</b> Estrutura do hidroxissal lamelar: a) visão lateral b) visão superior da lamela.....	21
<b>Figura 7.</b> Corante híbrido (HNZ-carmim) a) após secagem e b) após moagem.....	28
<b>Figura 8.</b> Difrátogramas de raios X dos sólidos a) HNZ, b) Corante híbrido (HNZ-carmim) e c) Carmim de cochonilha.....	29
<b>Figura 9.</b> Esquema demonstrando a adsorção do corante carmim de cochonilha em hidroxinitrato de zinco.....	30
<b>Figura 10.</b> Espectros de FTIR dos sólidos. a) Corante híbrido (HNZ-carmim), b) Carmim de cochonilha e c) HNZ.....	31
<b>Figura 11.</b> Comparativo das curvas de TGA dos sólidos: a) HNZ, b) Corante híbrido (HNZ-carmim) e c) Carmim de cochonilha.....	32
<b>Figura 12.</b> Curvas de análise térmica (TGA/DSC) dos compostos: a) Corante híbrido (HNZ-carmim), b) Carmim de cochonilha e c) HNZ.....	33
<b>Figura 13.</b> Características da cor das mortadelas M1, M2, M3 e M4, respectivamente, no tempo zero.....	34
<b>Figura 14.</b> Características da cor dos presuntos adicionados de carmim de cochonilha (P1) e HNZ-carmim (P2), embalados com (a) e sem (b) vácuo, nos intervalos de tempo 0 e 15 dias....	37
<b>Figura 15.</b> Fator 1 <i>versus</i> Fator 2 <i>loadings e scores plots</i> das amostras de presunto.....	41

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Formulações para elaboração das mortadelas adicionadas do corante híbrido (HNZ-carmim) ou carmim de cochonilha.....	23
<b>Tabela 2.</b> Quantidade final de matéria-prima, ingredientes e aditivos nos presuntos elaborados com carmim de cochonilha (1) e o corante híbrido (HNZ-carmim) (2).....	26
<b>Tabela 3.</b> Principais bandas (FTIR) observadas nos espectros vibracionais do corante híbrido (HNZ-carmim) e carmim de cochonilha e respectivas atribuições.....	31
<b>Tabela 4.</b> Resultados das análises colorimétricas das diferentes formulações de mortadelas.....	35
<b>Tabela 5.</b> Resultados das análises colorimétricas das diferentes formulações de presunto.....	38



## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

ACP	Análise de componentes principais
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
HNZ	Hidroxinitrato de zinco
HNZ-carmim	Corante híbrido (hidroxinitrato de zinco adsorvido com corante carmim de cochonilha)
TGA	Análise termogravimétrica

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>11</b>
	<b>2.1</b> Objetivo Geral .....	<b>11</b>
	<b>2.2</b> Objetivos Específicos .....	<b>11</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>12</b>
	<b>3.1</b> Produtos Cárneos Cozidos .....	<b>12</b>
	<b>3.2</b> A Cor da Carne <i>In Natura</i> .....	<b>14</b>
	<b>3.3</b> A Cor da Carne Processada .....	<b>16</b>
	<b>3.4</b> Corante Carmim de Cochonilha .....	<b>18</b>
	<b>3.5</b> Hidroxissal Lamelar .....	<b>20</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>22</b>
	<b>4.1</b> Síntese do Hidroxinitrato de Zinco ( $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ) .....	<b>22</b>
	<b>4.2</b> Reação de Troca Iônica para Obtenção do Corante Híbrido (HNZ-Carmim) .....	<b>22</b>
	<b>4.3</b> Caracterização das Amostras .....	<b>23</b>
	<b>4.4</b> Aplicação do Corante Híbrido (HNZ-Carmim) em Mortadelas .....	<b>23</b>
	<b>4.5</b> Avaliação Da Estabilidade da Cor das Mortadelas Durante o Armazenamento ...	<b>25</b>
	<b>4.6</b> Aplicação do Corante Híbrido (HNZ-Carmim) em Presunto .....	<b>25</b>
	<b>4.7</b> Avaliação da Estabilidade da Cor dos Presuntos Durante o Armazenamento .....	<b>27</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>28</b>
	<b>5.1</b> Caracterização do Corante Híbrido (HNZ-Carmim) .....	<b>28</b>
	<b>5.2</b> Avaliação da Cor das Mortadelas .....	<b>34</b>
	<b>5.3</b> Avaliação da Cor dos Presuntos .....	<b>37</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>42</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>43</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A cor é a primeira característica sensorial observada durante a escolha de um alimento pelo consumidor (DA SILVA-BUZANELLO et al., 2017), e especialmente em carnes e produtos cárneos, sendo o principal atributo sobre a qualidade destes produtos. Na carne *in natura* os compostos pigmentados presentes em maior quantidade responsáveis pela cor vermelha são a mioglobina, hemoglobina, proteínas do tecido muscular e sangue. A mioglobina pode sofrer oxidação pelo oxigênio, com o ferro heme localizado no centro do anel porfirínico da molécula (BOLOGNESI; GARCIA, 2018) sendo convertido para o estado férrico, formando a metamioglobina de cor marrom escuro, esta reação reversível somente ocorre na carne *in natura* e fresca (BOLES; PEGG, 2010), sendo que a adição de corantes não é permitida a fim de evitar fraudes e confundir o consumidor.

O processo de cura da carne envolve a aplicação de nitrato e/ou nitrito com sal para melhorar a preservação dos produtos cárneos devido ao pronunciado efeito inibitório do nitrito sobre as bactérias anaeróbicas, nomeadamente o *Clostridium botulinum*. Além de atuar como um agente antibotulínico, o nitrito atua como um forte oxidante e é rapidamente transformado em óxido nítrico, que reage por meio do ferro férrico (III) e ferroso (II) da mioglobina e da metamioglobina, respectivamente, para formar complexos estáveis de cor vermelha, desenvolvendo o atraente vermelho-cereja da carne curada, que os consumidores estão acostumados (VIUDA-MARTOS et al., 2009).

Porém, há uma procura crescente por alimentos saudáveis e com menor uso de aditivos, em especial, sais de cura que podem comprovadamente levar a formação de agentes cancerígenos (PÖHNL, 2016; FLORES; TOLDRÁ, 2020). Ainda não há um substituto disponível para os sais de cura no mercado capaz de apresentar os efeitos antimicrobiano e de formação de cor simultaneamente em produtos cárneos crus ou cozidos (BEDALE; SINDELAR; MILKOWSKI, 2016). Estudos têm sido realizados para inibição de bactérias do gênero *Clostridium* em produtos cárneos sem o uso de nitratos e nitritos, no entanto, há a exigência de vários processos que acabam alterando as características do produto ou necessidade de aplicação de outros aditivos acima do limite permitido (AKHTAR et al., 2009; RUIZ-CAPILLAS et al., 2014; ALNOMAN et al., 2015; RUIZ-CAPILLAS et al., 2016; CANAN et al., 2018).

A indústria de alimentos e a produção industrial de corantes se tornaram muito importantes nas últimas décadas. Toneladas de corantes artificiais e naturais são usados todos os dias, principalmente para realçar ou alterar a cor natural dos produtos (AGÓCS; DELI, 2011;

SUN; XIN; ALPER, 2021). O ácido carmínico extraído a partir dos corpos secos de fêmeas do *Dactylopius coccus*, espécie de insetos cochonilha (BORGES et al., 2012) é amplamente utilizado em produtos cárneos juntamente com os sais de cura, para obtenção da coloração rósea/avermelhada desejada, além de ser aceito por diversos países, como os Estados Unidos, Brasil e União Europeia e legislações internacionais (Comitê FAO/OMS de Especialistas em Aditivos Alimentares, JECFA) (MÜLLER-MAATSCH; GRAS, 2016). Apesar da alta estabilidade do carmim de cochonilha (MÜLLER-MAATSCH; GRAS, 2016), estudos indicam sua instabilidade à luz (BOWERS; SOBECK, 2016) e ao pH ácido (GHIDOUCHE et al., 2013). A busca pela maior estabilidade dos corantes naturais tem sido estudada por diversas técnicas, como, pigmentos híbridos não-tóxicos (LIMA et al., 2009), microencapsulação (CAI et al., 2019), nanocarreadores (ZHAO et al., 2020) e enzimática (LIU et al., 2020). Por outro lado, os esforços para encontrar um substituto seguro e equivalente aos sais de cura quando se refere a cor não tiveram sucesso.

Os hidroxissais lamelares, como a hidrozincita, o hidroxinitrato de zinco, entre outros, são trocadores aniônicos, cujos ânions que interagem por forças eletrostáticas podem ser trocados por outros ânions de interesse. No caso do hidroxinitrato de zinco, o nitrato pode ser trocado pelo carmim de cochonilha. Os hidroxissais lamelares apresentam baixa toxicidade, baixo custo de produção e são facilmente obtidos e manipulados (WYPYCH; SATYANARAYANA, 2004). Estes apresentam diversas funções como catalisadores heterogêneos para a esterificação de ácidos graxos livres e a transesterificação de óleos vegetais (CORDEIRO et al., 2008), absorvedores de raios ultravioleta (CURSINO; GARDOLINSKI; WYPYCH, 2010), cargas alternativas em materiais compósitos poliméricos (DA SILVA et al., 2013), entre outras. Sendo empregados também para a intercalação de vitaminas e adsorubilização de aromas, atuando como suplementos alimentícios conferindo aroma, aumentando a estabilidade e propriedades nutricionais do produto (CURSINO et al., 2020) e para fornecer proteção química e biológica a nisina, para uso como antimicrobiano em alimentos (VELÁZQUEZ-CARRILES et al., 2020).

Acredita-se que a segurança microbiológica e a estabilidade de cor de produtos cárneos sem sais de cura só será possível pela adição de mais um aditivo, para isto, pesquisas que viabilizem esta prática são fundamentais. Parte-se do princípio que para atingir a cor desejada dos produtos cárneos sem a adição de sais de cura, corantes naturais estáveis devem ser desenvolvidos. Neste estudo, matrizes inorgânicas foram sintetizadas, mais especificamente, hidroxinitrato de zinco, adsorvido com carmim de cochonilha resultando no corante híbrido (HNZ-carmim), empregado na elaboração de mortadelas e presuntos com o intuito de atribuir

a cor rósea/avermelhada estável característica durante o armazenamento destes produtos elaborados sem a adição de sais de cura. A cor da mortadela adicionada de HNZ-carmim foi comparada à cor deste produto elaborado de forma tradicional (com nitritos/nitratos e/ou carmim), e a cor do presunto foi comparada à cor deste produto elaborado com carmim de cochonilha, livre de sais de cura.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Elaborar produtos cárneos cozidos com a coloração rósea/avermelhada característica dos produtos cárneos curados livres de sais de cura (nitrito/nitrato).

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Sintetizar matrizes inorgânicas baseadas em compostos lamelares, mais especificamente, hidroxinitrato de zinco.
- Intercalar e/ou adsorver o corante carmim de cochonilha (ácido carmínico) nos compostos lamelares obtidos.
- Caracterizar os produtos obtidos por difração de raios X (DRX), infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial (TGA/DSC).
- Aplicar, avaliar e comparar a cor (instrumentalmente) das mortadelas elaboradas após processamento e ao longo de sua vida útil (40 dias).
- Aplicar, avaliar e comparar a cor (instrumentalmente) dos presuntos elaborados, embalados com ou sem vácuo e expostos a radiação UV, após processamento e ao longo de sua vida útil (15 dias).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Produtos Cárneos Cozidos

Desde 1.500 a. C. iniciou-se a elaboração de produtos cárneos industrializados com o objetivo de evitar a deterioração das carnes frescas, que naquela época já ocorria pela ação dos microrganismos, desconhecidos pelos povos antigos, utilizando-se de misturas de sais, ervas, embutimento e dessecação das carnes (ORDOÑEZ, 2005). Devido a evolução do processamento da carne principalmente relacionado à conservação, criou-se uma ampla variedade de produtos e o consumo destes vem aumentando pela praticidade e custo (ITAL; DEAGRO, 2010).

O consumo de carne aumentou 58% em 20 anos, devido ao aumento populacional e renda (WHITNALL; PITTS, 2019). Em 2018, a carne suína respondeu por 40,1% do consumo *per capita* mundial, a carne de frango por 33,3% e a bovina por 21,4% (PORKCHECKOFF, 2020). A produção mundial de carne em 2020 foi afetada devido à doenças animais, como a peste suína, interrupções de mercado relacionadas ao COVID-19 (doença causada pelo coronavírus em 2020, denominado SARS-CoV-2, identificado em Wuhan na China, sendo em seguida disseminada e transmitida pessoa a pessoa, provocando milhões de mortes de seres humanos no mundo) e aos efeitos prolongados de secas. No entanto, o aumento da produção de carne é amplamente atribuível a melhorias na produtividade (OECD; FAO, 2019; FAO, 2020; BRASIL, 2020; VEJA; PINHEIRO, 2020) desta forma, pesquisas que viabilizem a produção destes alimentos são fundamentais.

A carne é composta por 70% de água, 8 a 20% de lipídeos, 23% de proteínas destacando-se pelo alto valor biológico dos aminoácidos, principalmente os essenciais para a dieta humana (AHMAD; IMRAN; HUSSAIN, 2018). A carne suína é uma das fonte de proteína animal mais utilizada para elaboração de produtos cárneos e a mais consumida em todo o mundo, com sabor diferenciado e marcante (EMBRAPA, 2020a), sendo que no Brasil seu consumo *per capita* chega a 15,3 kg/habitantes, sendo o 4º país entre os maiores consumidores do mundo (EMBRAPA, 2020b). Este consumo é atrelado à 89% de produtos industrializados, como salsichas, presuntos cozidos e mortadelas (BALDIN et al., 2016).

Os produtos ou derivados cárneos são preparados com carnes, miúdos, gorduras, subprodutos comestíveis provenientes dos animais de abate ou outras espécies, seguido ou não da adição de aditivos autorizados, condimentos, especiarias e/ou ingredientes de origem animal ou vegetal (ORDOÑEZ, 2005). Não foram encontrados dados específicos e recentes da

produção e consumo de mortadelas e presuntos no Brasil, mas sabe-se que são muito conhecidos e consumidos por grande parte da população. A mortadela é definida como o produto cárneo industrializado, obtido de uma emulsão das carnes de animais de açougue, acrescido ou não de toucinho, adicionado de ingredientes, embutido em envoltório natural ou artificial, em diferentes formas, e submetido ao tratamento térmico adequado (BRASIL, 2000a). O presunto cozido é o produto cárneo industrializado obtido exclusivamente com o pernil de suínos, desossado, adicionado de ingredientes, e submetido a um processo de cozimento adequado (BRASIL, 2000b).

Como a carne é considerada um alimento fundamental para saúde humana é imprescindível preservá-la de fatores que influenciam adversamente em sua textura, sabor, cor e odor, como temperatura, intensidade da luz no armazenamento, microrganismos, enzimas entre outros, necessitando da utilização de aditivos (NAIR et al., 2019) considerados essenciais para a segurança dos alimentos e para atender às demandas do mercado que está em constante desenvolvimento (BOLOGNESI; GARCIA, 2018).

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) pela Resolução nº 23 de 15 de março de 2000, define aditivo alimentar como qualquer ingrediente adicionado intencionalmente aos alimentos, sem propósito de nutrir, com objetivo de modificar as características físicas, químicas, biológicas ou sensoriais, durante a fabricação, processamento, preparação, tratamento, embalagem, acondicionamento, armazenagem, transporte ou manipulação de um alimento (BRASIL, 2000c).

Os aditivos alimentares autorizados para uso em carnes e produtos cárneos, suas respectivas funções, limites máximos e condições de uso estão disposto na RDC nº 272, de 14 de março de 2019, além de atenderem às especificações atuais estabelecidas pelo Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives – JECFA (Comitê da FAO/OMS de Especialistas em Aditivos Alimentares), pelo Food Chemicals Codex – FCC (Código dos Produtos Químicos Alimentícios), ou pela União Europeia (BRASIL, 2019). Podem ser divididos em diferentes classes, como os conservantes, antioxidantes, corantes, adoçantes, reguladores de acidez, entre outros, sendo que cada aditivo irá atuar de maneira diferente nos alimentos (BOLOGNESI; GARCIA, 2018).

Os corantes são considerados aditivos alimentares e são definidos como substância ou a mistura de substâncias que possuem a propriedade de conferir ou intensificar a coloração de alimentos e bebidas (BRASIL, 1977), assim, adicionados aos produtos cárneos para conferir a coloração característica rósea/avermelhada juntamente com os sais de cura. Uma variedade de corantes são permitidos em produtos cárneos, dentre eles compostos como caroteno, urucum,



carmin de cochonilha, entre outros (BRASIL, 2019; NAIR et al., 2019).

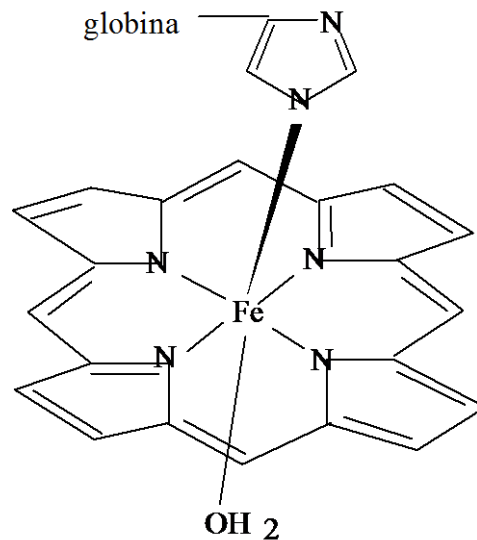
No entanto, há uma preocupação crescente quanto aos efeitos adversos à saúde por parte dos aditivos sintéticos. A demanda por aditivos naturais vem crescendo constantemente e as pesquisas por esses compostos são inúmeras, sendo destacadas aqui apenas algumas atuais. Há pesquisas atuais relacionadas a antioxidantes naturais (JÚNIOR et al., 2019; RODRIGUES et al., 2020; LI et al., 2020), conservantes (CANAN et al., 2018; PINELLI et al. 2021, ARULRAJAH et al., 2020), corantes (BALDIN et al., 2016; OZAKI et al., 2020), entre outros, sendo que os aditivos são constantemente regulamentados e monitorados para garantir que os consumidores sintam-se seguros com os alimentos consumidos (NAIR et al., 2019).

### **3.2 A Cor da Carne *In Natura***

Para melhor entendimento da cor dos produtos cárneos processados, é importante compreender claramente a cor da carne *in natura*. A mioglobina e a hemoglobina, proteínas do tecido muscular e sangue, respectivamente, são os compostos pigmentados responsáveis pela cor das carnes presentes em maiores quantidades e que reversivelmente se ligam com o oxigênio (HAMILL; BOTINEȘTEAN, 2015). Estes pigmentos são muito importantes, uma vez que a cor é o principal atributo de qualidade que leva o consumidor a decidir pela aquisição de determinado produto (DA SILVA-BUZANELLO et al., 2017).

A mioglobina e a hemoglobina são proteínas globulares com um grupo prostético heme. A molécula de mioglobina (pigmento heme) consiste de anel porfirínico unido a uma proteína globina (Figura 1). No centro do anel existe um átomo de ferro, do grupo heme que está no estado ferroso (BOLOGNESI; GARCIA, 2018) sendo que o estado químico deste átomo influi diretamente na tonalidade de cor percebida pela visão humana. Neste estado, o átomo de ferro pode formar seis ligações coordenadas. Quatro ligações são formadas com os grupos pirrólicos do anel porfirínico heme, e uma quinta ligação é formada com o resíduo histidina da molécula de proteína, para conectar o grupo prostético à proteína. A molécula globina está dobrada de uma maneira que coloca o grupo heme em um ambiente hidrofóbico e limita o tamanho das moléculas que podem acessar e reagir com o ferro heme (CORNFORTH; JAYASINGH, 2004; HAMILL; BOTINEȘTEAN, 2015; BOLOGNESI; GARCIA, 2018). A sexta ligação pode ligar-se a um ligante exógeno, alterando o estado de spin do centro de coordenação, e até mesmo favorecer a modificação do estado de oxidação do metal (MOREIRA et al., 2011).

**Figura 1.** Representação da estrutura da mioglobina



Fonte: Adaptado Olivo; Shimokomaki (2006).

Nas carnes frescas, a mioglobina segundo Da Silveira Osório, Osório e Sañudo (2009) pode existir em três formas: (1) Desoximioglobina (Mb), mioglobina reduzida, de cor vermelho-púrpura, com molécula de água ligada ao átomo de ferro, que está no estado  $Fe^{2+}$ ; é o estado que se encontra no músculo vivo, (2) Oximioglobina ( $MbO_2$ ), mioglobina ligada ao oxigênio, de cor vermelha brilhante, com o ferro no estado  $Fe^{2+}$ ; é o estado que se encontra em carnes frescas expostas ao ar e (3) Metamioglobina (MetMb), mioglobina oxidada, de cor marrom, com o ferro no estado  $Fe^{3+}$ . Segundo Olivo e Shimokomaki (2006) pode ocorrer pelo menos mais doze estados químicos do pigmento heme, relacionados com a valência do átomo de ferro, com o estado do anel porfirínico e/ou com o estado da globina, conferindo assim diversas possibilidades de cores.

Com o ferro heme sendo convertido para o estado férrico, a mioglobina também pode sofrer oxidação. Essa oxidação é acelerada por íons metálicos que podem estar presentes na água ou em equipamentos utilizados no processamento da carne (CANAN, 2010). Quando a carne é cortada e exposta ao ar, os pigmentos sofrem mudanças em sua cor devido a sua reação com o oxigênio. Existindo apenas pequenas quantidades de oxigênio como no caso de embalagem a vácuo parcial ou semipermeável, o ferro do pigmento se oxida formando a metamioglobina, fato que desagrade ao consumidor (DA SILVEIRA OSÓRIO; OSÓRIO; SAÑUDO, 2009).

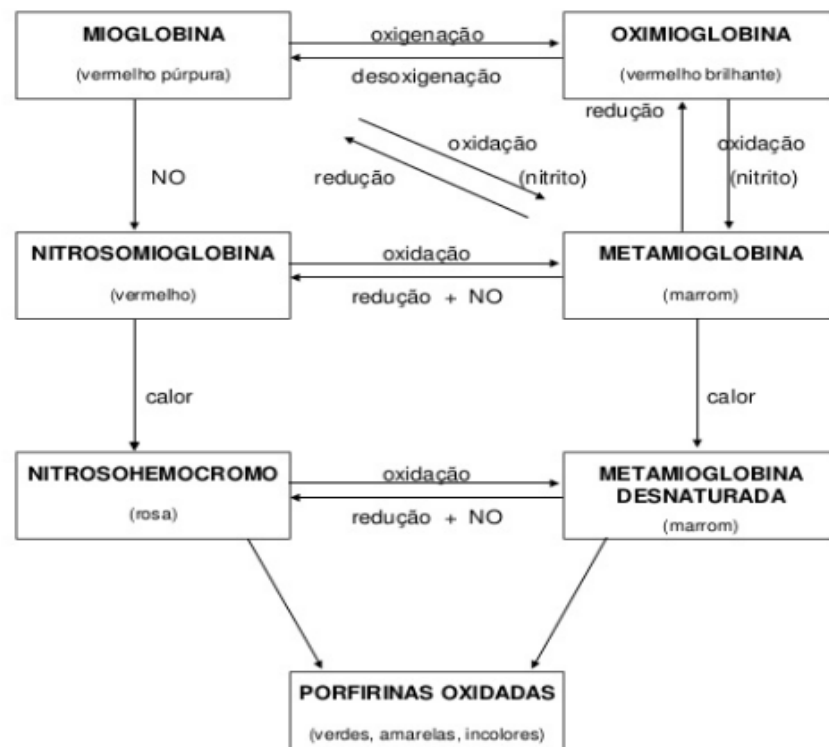
### 3.3 A Cor da Carne Processada

A aceitação e a seleção de alimentos pelos consumidores normalmente se dá através das propriedades sensoriais, principalmente a aparência visual (MARTINS et al., 2016). Para maior fixação da cor avermelhada da carne curada, nitratos e nitritos são utilizados como aditivos alimentares e se destacam também pela atividade antimicrobiana (PÖHNL, 2016).

Em produtos cárneos, o nitrito, aditivo alimentar utilizado em pequenas concentrações (máximo 150 ppm) (BRASIL, 2019), é responsável por fornecer cor à carne curada adicionando sabor e, atuando como conservante, agente antimicrobiano, afetando bactérias patogênicas (MAJOU; CHRISTIEANS, 2018) principalmente as do gênero *Clostridium*.

A mioglobina é o principal pigmento da carne no momento de submetê-la à cura, desta forma, o nitrito age como um forte oxidante do heme formando óxido nítrico, que reage com a mioglobina resultando em nitrosomioglobina, e após o processamento térmico, para desenvolver complexos estáveis de cor vermelha se transforma em nitrosohemocromo, pigmento da carne curada cozida responsável pela cor rósea-avermelhada característica (Figura 2) (SUN et al., 2009; DE MEY et al., 2017; PÖHNL, 2016; ROÇA, 2016).

**Figura 2.** Reações da mioglobina em carnes curadas



Fonte: Price; Schweigert (1994).

A exposição do nitrosohemocromo ao oxigênio promove sua oxidação, proporcionando uma cor acinzentada na superfície da carne (SUN et al., 2009). Além disso, os sais de cura podem reagir com aminas secundárias e amidas para formar n-nitrosaminas levando a formação de substâncias cancerígenas, sendo considerado um aditivo alimentar potencialmente tóxico (DE MEY et al., 2017; PÖHNL, 2016; DUTRA et al., 2007).

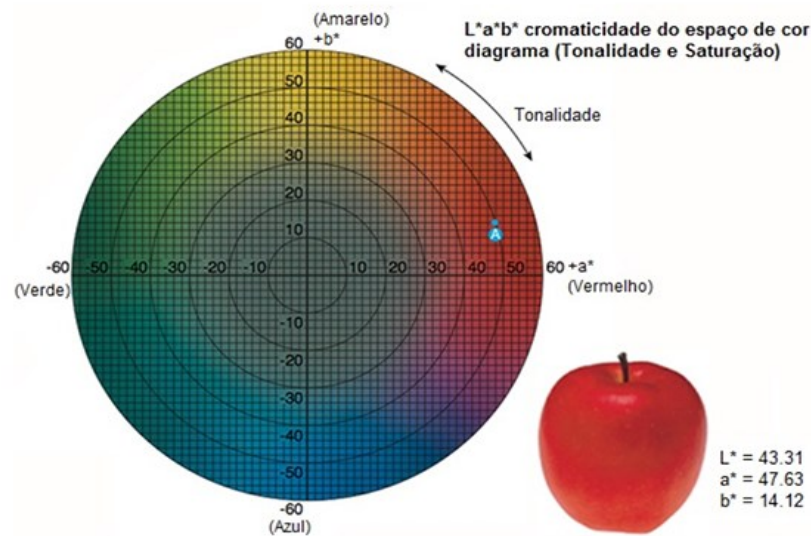
Assim, corantes naturais estáveis estão sendo estudados a fim de fornecer a cor rósea/avermelhada característica destes produtos, incluindo antocianinas, betalainas, carotenoides (BALDIN et al., 2016; OZAKI et al., 2020). O urucum, ácido carmínico e alguns curcuminóides foram investigados de forma limitada e muitos outros ainda precisam ser estudados (BOLOGNESI; GARCIA, 2018).

Um potencial substituto dos sais de cura para fornecer a cor desejada em produtos cárneos é o urucum, devido sua cor vermelha e propriedades antioxidantes, podendo substituir total ou parcialmente aditivos que normalmente são utilizados. Contudo, há poucos estudos publicados sobre a aplicação direta do urucum aos produtos cárneos, sendo que a maioria das pesquisas descrevem sua suplementação para melhorar a estabilidade da cor ou oxidação (BOLOGNESI; GARCIA, 2018).

No entanto, o desenvolvimento de corantes naturais estáveis e demais aditivos que atendam a expectativa dos consumidores de produtos cárneos quanto a cor, sabor, aroma e segurança dos alimentos são necessários com o intuito de produzir produtos cárneos *clean label*, que significa, alimentos mais saudáveis, sem aditivos artificiais e que não causem danos à saúde dos consumidores (ALTING; VAN DE VELDE, 2012).

A fim de estabelecer padrões para a comunicação e expressão das cores a Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) considerada como autoridade na ciência de luz e cor, em 1976 definiu três espaços de cor, CIE XYZ, CIE L\*C\*h e CIE L\*a\*b\*. Cada espaço de cor pode ser descrito como um método para se expressar a cor de um objeto usando algum tipo de notação, como os números por exemplo. O espaço de cor L\*a\*b\*, também conhecido como espaço de cor CIELAB é atualmente o mais popular dos espaços de cores uniformes usados para avaliar as cores. Um eixo se estende de verde (-a) a vermelho (+a) e o eixo b de azul (-b) a amarelo (+b) e o brilho (L) aumenta da parte inferior para a parte superior do modelo tridimensional (HUNT et al., 2012).

**Figura 3.** Representação da escala de cor do sistema CIELAB



Fonte: Minolta (1998).

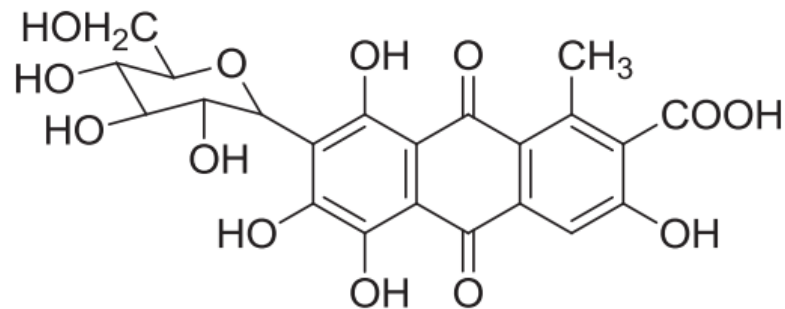
Estes parâmetros de cor podem estar relacionados com alterações na qualidade até variações de composição do alimento. Em produtos cárneos o parâmetro  $L^*$  e teor de lipídeos apresentam relação, pois o aumento de lipídios na formulação aumenta a luminosidade e também diminui o valor de  $a^*$ , responsável pela coloração rósea. O teor de proteína do produto cárneo está relacionado com o parâmetro  $a^*$  devido a maior presença de mioglobina da carne e também apresenta relação com o parâmetro  $b^*$ , indicando que quanto maior o teor de proteína menor a predominância da cor amarela (LOS, 2014; TRINDADE DO AMARAL et al., 2013).

### 3.4 Corante Carmim de Cochonilha

O ácido carmínico é um corante natural, principal pigmento que pode ser extraído a partir dos corpos secos de fêmeas do *Dactylopius coccus*, espécie de inseto cochonilha, utilizando água, etanol (ORDOUDI et al., 2018), metanol (GONZÁLEZ et al., 2002), entre outros solventes (BORGES et al., 2012).

Sua fórmula molecular é  $C_{22}H_{20}O_{13}$  (Figura 4) com peso molecular de 492,4 g/mol, sendo solúvel em água, etanol, éster, soluções ácidas e alcalinas, mas insolúvel em éter de petróleo, benzeno e cloro. Seu ponto de fusão é 135 °C (BORGES et al., 2012), no entanto, tem a desvantagem de mudar da cor laranja em baixo pH para vermelho em pH mais alto (BORGES et al., 2012). O ácido carmínico com até 99% de pureza tem custo elevado e raramente é utilizado pela indústria de alimentos (MÜLLER-MAATSCH; GRAS, 2016).

**Figura 4.** Estrutura química do ácido carmínico

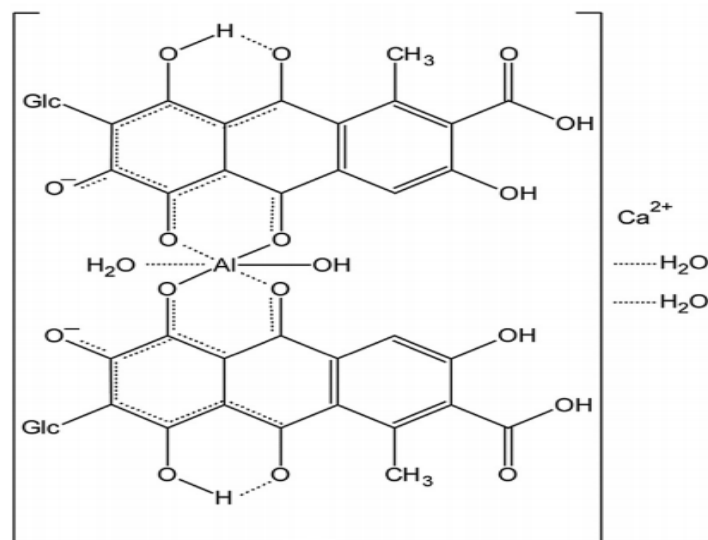


Fonte: Ordoudi et al. (2018).

O extrato de cochonilha, solução concentrada proveniente da extração aquosa-alcoólica da cochonilha, possui no mínimo 1,8% de ácido carmínico, apresentando um pH de 5,0 - 5,5 à 25 °C. O extrato contém proteínas solúveis, carboidratos, materiais residuais do inseto e sais iônicos derivados da extração, pode ser encontrado em forma de pó, sendo seco por pulverização (MÜLLER-MAATSCH; GRAS, 2016).

O carmim de cochonilha e/ou laca de carmim (Figura 5) é o ácido carmínico adicionado de metais como o alumínio, usado para a estabilização da cor vermelha em diferentes pH (BORGES et al., 2012), é solúvel em soluções alcalinas, mas insolúvel em água, álcool, éter, benzeno e ácidos fracos (MÜLLER-MAATSCH; GRAS, 2016).

**Figura 5.** Estrutura química do carmim de cochonilha



Fonte: Müller-Maatsch; Gras (2016).

Este corante é amplamente utilizado em produtos cárneos embutidos juntamente com os sais de cura, para obtenção da coloração rósea/avermelhada, devido sua cor ser semelhante ao da carne curada. Sua principal utilização é em cosméticos, alimentos e indústrias têxteis. Na presença de seus sais (amônia, cálcio, sódio, potássio) e laca de alumínio (carminas) é permitido para utilização como aditivo alimentar, não apenas na União Européia conhecido como (E120), mas em diversos países (ORDOUDI et al., 2018; MÜLLER-MAATSCH; GRAS, 2016).

A tonalidade da cor do carmin e/ou laca de carmin é menos dependente do pH do que o ácido carmínico, no entanto, a precipitação ocorre sob pH 3,5, deste modo, o uso em alimentos ácidos não é recomendado (MÜLLER-MAATSCH; GRAS, 2016). Apesar da alta estabilidade do carmin de cochonilha (FERNÁNDEZ-LÓPEZ et al., 2013; MÜLLER-MAATSCH; GRAS, 2016), estudos indicam sua instabilidade à luz (BOWERS; SOBECK, 2016) e ao pH ácido (GHIDOUCHE et al., 2013).

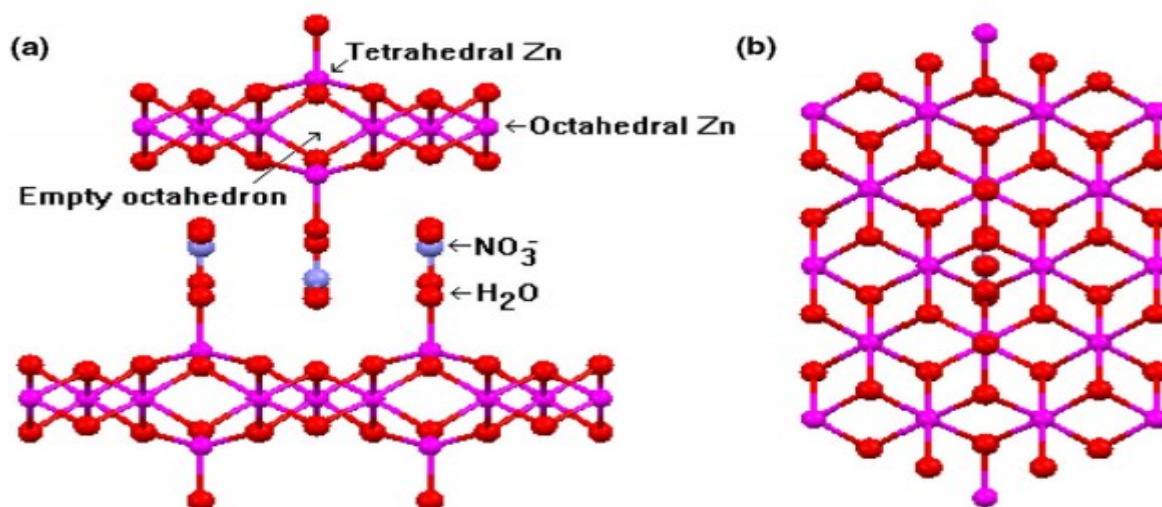
No Brasil a Resolução de Diretoria Colegiada, RDC nº 272, de 14 de março de 2019 estabelece os aditivos alimentares autorizados para uso em carnes e produtos cárneos e, permite no máximo 0,01 g/100g expresso como ácido carmínico (INS 120), carmin, cochonilha, ácido carmínico, sais de Na, K, NH<sub>4</sub> e Ca (BRASIL, 2019).

### **3.5 Hidroxissal Lamelar**

Os materiais híbridos estão em abundante desenvolvimento a fim de atender à crescente demanda por novos materiais multifuncionais, com variadas aplicações, combinando o tradicional com novas abordagens e modernas tecnologias (CUNHA et al., 2010).

Os hidroxissais lamelares são uma classe de compostos com estruturas complexas, tendo como estruturas típicas a hidrozincita, que é um mineral de carbono, o hidroxinitrato de zinco ou cobre, entre outros (Figura 6) São considerados trocadores aniônicos, cujos ânions interagem por forças eletrostáticas e podem ser trocados por outros ânions de interesse. Normalmente o íon a ser trocado não precisa ter características químicas semelhantes, nem o mesmo tamanho, podendo ocorrer uma expansão do espaço interlamelar para acomodá-lo (WYPYCH; SATYANARAYANA, 2004).

**Figura 6.** Estrutura do hidroxissal lamelar: a) visão lateral b) visão superior da lamela



Fonte: Arizaga; Satyanarayana; Wypych, (2007).

Para obtenção deste material há diferentes sínteses como a coprecipitação, conhecida como método direto, que consiste na adição de uma solução de cátions metálicos à solução contendo o ânion alvo a ser intercalado com pH controlado próximo a neutralidade levando à precipitação. A segunda técnica é a troca iônica, também conhecida como método indireto, onde o hidroxissal lamelar previamente preparado por coprecipitação é adicionado em solução com excesso de ânion sob agitação e pH próximo a neutralidade para ser intercalado, onde os ânions interlamelares são trocados pelo ânion de interesse (FRANCO et al., 2020; WYPYCH; SATYANARAYANA, 2004).

Estes apresentam diversas funções como catalisadores heterogêneo para a esterificação de ácidos graxos livres e a transesterificação de óleos vegetais (CORDEIRO et al., 2008), absorvedores de raios ultravioleta (CURSINO; GARDOLINSKI; WYPYCH, 2010), cargas alternativas em materiais compósitos poliméricos (DA SILVA et al., 2013), entre outras. Sendo empregados também para a intercalação de vitaminas e adsorubilização de aromas, atuando como suplementos alimentícios conferindo aroma, aumentando a estabilidade e propriedades nutricionais do produto (CURSINO et al., 2020) e para fornecer proteção química e biológica para a nisina de qualidade alimentar para uso como antimicrobiano (VELÁZQUEZ-CARRILES et al., 2020).

Os compostos lamelares podem ser considerados um grupo de materiais promissores no desenvolvimento de novas aplicações à saúde (DEL HOYO, 2007) apresentam baixa toxicidade, baixo custo de produção e são facilmente obtidos e manipulados (WYPYCH; SATYANARAYANA, 2004).



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Síntese do Hidroxinitrato de Zinco ( $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ )

Para obter o corante híbrido (HNZ-carmim), o hidroxinitrato de zinco (HNZ) foi obtido por precipitação alcalina, conforme descrito na literatura (WYPYCH; SATYANARAYANA, 2004; WYPYCH; CARBAJAL ARÍZAGA; DA COSTA GARDOLINSKI, 2005). Fez-se uma solução aquosa partindo-se de 100 mmol de nitrato de zinco (Dinâmica, Indaiatuba, São Paulo). Posteriormente, adicionou-se a esta solução, hidróxido de sódio (Dinâmica, Indaiatuba, São Paulo) 1 mol L<sup>-1</sup> sob agitação vigorosa (Corning, 6796-420D, New York, Estados Unidos) até atingir pH 6,8 (Satra, Even, PHS-3E, Kettering, Reino Unido). A solução permaneceu sob agitação por 24 h, posteriormente, o sólido foi separado por centrifugação (Cientec, CT 5000R, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil) à 5000 rpm por 5 min a 25 °C. O sólido foi lavado dentro do tubo falcon por três vezes com água destilada e a cada lavagem, separado por centrifugação, sendo os sobrenadantes todos descartados. Todo o sólido (HNZ) obtido neste processo foi misturado e colocado em placa de petri para secagem em estufa (New Lab, NL 80, Piracicaba, São Paulo, Brasil) a 40 °C. Posteriormente, foi macerado com o auxílio de gral e pistilo e armazenado para realização da troca iônica com o carmim de cochonilha.

### 4.2 Reação de Troca Iônica para Obtenção do Corante Híbrido (HNZ-Carmim)

A reação de troca iônica foi realizada seguindo o método utilizado por Wypych e Satyanarayana (2004) e Wypych, Carbajal Arizaga e Da Costa Gardolinski (2005) com algumas modificações. Em uma solução aquosa com 4 mmol de carmim de cochonilha (Carmine WS 52%, Globenatural) com pH corrigido para 7 com ácido clorídrico (Dinâmica, Indaiatuba, São Paulo) 0,1 mol L<sup>-1</sup> foram adicionados 2,4 mmols de hidroxinitrato de zinco. A dispersão permaneceu sob agitação magnética (Corning, 6796-420D, New York, Estados Unidos) à 70 °C durante 7 dias. Posteriormente, o sólido foi separado por centrifugação à 5000 rpm (Cientec, CT 5000R, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil) por 5 min à 25 °C. O sólido foi lavado dentro do tubo falcon com água destilada e a cada lavagem foi separado por centrifugação, sendo os sobrenadantes todos descartados, até obtenção da água residual em um tom de rosa claro. Posteriormente, todo o sólido obtido foi misturado e colocado em placa de petri, seco em dessecador a vácuo com sílica, macerado com o auxílio de gral e pistilo e armazenado. O produto obtido, corante híbrido, foi denominado HNZ-carmim.

### 4.3 Caracterização das Amostras

O hidroxinitrato de zinco (HNZ), carmim de cochonilha e corante híbrido (HNZ-carmim) obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro da marca PANalytical, modelo Empyrean com fonte de radiação de  $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ , corrente de 30 mA e tensão de 40 kV no Laboratório Interdisciplinar de Ciências Físicas na Universidade Federal da Integração Latino-Americana de Foz do Iguaçu.

As medidas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no equipamento da Perkin Elmer, Modelo Spectrum 100s Spectrometer, com acessório de refletância total atenuada (ATR) empregando um cristal de seleneto de zinco (ZnSe), com acumulação de 4 varreduras na faixa dos 600 aos 4000  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

A termogravimetria (TGA) e a calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas com um instrumento analisador térmico STA 6000, da Perkin-Elmer, em fluxo de oxigênio a 20  $\text{mL min}^{-1}$  e uma taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até 900  $^{\circ}\text{C}$ . A massa das amostras utilizadas foram pesadas variando de 6 a 8 mg.

### 4.4 Aplicação do Corante Híbrido (HNZ-Carmim) em Mortadelas

O corante híbrido (HNZ-carmim) e carmim de cochonilha foram aplicados e comparados quanto ao seu comportamento em relação a estabilidade da cor em mortadelas. As mortadelas foram elaboradas com carnes suína, bovina, toucinho, e demais aditivos e ingredientes (Tabela 1) de acordo com os Padrões de Identidade e Qualidade (BRASIL, 2000a) e aditivos alimentares autorizados para uso em carnes e produtos cárneos (BRASIL, 2019).

**Tabela 1** – Formulações para elaboração das mortadelas adicionadas do corante híbrido (HNZ-carmim) ou carmim de cochonilha

Matéria-prima e ingredientes	M1	M2	M3	M4
	(%)	(%)	(%)	(%)
Carnes suínas, bovinas e toucinho	72,00	72,00	72,00	72,00
Água/Gelo	20,00	20,00	20,00	20,00
Fécula de mandioca C-400 (Cassava S/A)	3,00	3,00	3,00	3,00
Proteína isolada de soja (Proteico <sup>®</sup> )	2,00	2,00	2,00	2,00

(continua)

**Tabela 1** – Formulações para elaboração das mortadelas adicionadas do corante híbrido (HNZ-carmim) ou carmim de cochonilha

Matéria-prima e ingredientes	(conclusão)			
	M1	M2	M3	M4
	(%)	(%)	(%)	(%)
Tripolifosfato de sódio (Ibrac <sup>®</sup> )	0,25	0,25	0,25	0,25
Glutamato monossódico (Ajinomoto <sup>®</sup> )	0,10	0,10	0,10	0,10
Eritorbato de sódio (Ibrac <sup>®</sup> )	0,25	0,25	0,25	0,25
Condimentos (Conditec <sup>®</sup> )	0,52	0,52	0,52	0,52
Sal (Diana <sup>®</sup> )	1,630	1,625	1,855	1,855
Nitrito/Nitrato (Ibrac <sup>®</sup> )	0,25	0,25	-	-
Carmim de cochonilha (Globenatural <sup>®</sup> )	-	0,005	-	-
Corante híbrido (HNZ-carmim)	-	-	0,025	0,025
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Legenda: M1, mortadela com sais de cura e sem corantes; M2, mortadela com sais de cura e carmim de cochonilha; M3, mortadela com corante híbrido (HNZ-carmim) e sem sais de cura; M4, mortadela com corante híbrido (HNZ-carmim) dissolvido por ultrassom e sem sais de cura.

Fonte: Autoria própria.

As proporções adicionadas de corante híbrido (HNZ-carmim) às formulações M3 e M4 foi maior em porcentagem quando considerada a massa total do composto, entretanto, a quantidade de carmim de cochonilha foi equivalente à formulação M2.

Para o preparo das mortadelas, elaborou-se uma emulsão em cutter (Mado, GARANT MTK 661, Dornhan, Alemanha) com as carnes suínas, bovinas, toucinho, água/gelo e demais aditivos e ingredientes. Antes da adição à massa, o corante híbrido (HNZ-carmim) de M4 foi adicionado de 15 % de água da formulação e submetido a um tratamento com ultrassom, com auxílio de ultrasonic processor Vibra Cell (Sonics, VC-505, Newtown, Estados Unidos) à frequência de 37 kHz, 100 % de amplitude por 4 min, a fim de desagregar e dispersar melhor o pigmento adsorvido (DA SILVA et al., 2013). Para o carmim de cochonilha esse procedimento não foi necessário devido à sua alta solubilidade em água. Todas as formulações de mortadela foram processadas em uma planta piloto (no mesmo dia) de acordo com procedimentos industriais. As carnes congeladas (-1 °C) foram colocadas no cutter (Mado, MTK-661, Dornhan, Alemanha) com sal e foram trituradas por 2-3 min para extrair proteínas miofibrilares. Os outros aditivos foram adicionados lentamente seguindo a ordem (tripolifosfato de sódio, proteína isolada de soja, nitrito/nitrato, condimentos, glutamato monossódico, eritorbato de sódio, fécula de mandioca e corante) e a temperatura da emulsão não ultrapassou ( $7 \pm 1$  °C). A

emulsão cárnea (300 g) foi embutida em envoltório artificial *nype* composto de poliamida e polietileno (PA/PE) com 70 mm de diâmetro e cozidas em água aquecida à 80 °C até atingir 73 °C de temperatura interna (centro geométrico de cada mortadela, que corresponde à parte mais espessa do produto). Uma sonda de termopar (Asko, AK16S, São Leopoldo, Rio Grande do Sul, Brasil) posicionada no centro geométrico da mortadela foi usada para monitorar a temperatura do produto. Após o cozimento, foram resfriadas em água corrente por 20 minutos. As mortadelas foram armazenadas à temperatura de  $22 \pm 1$  °C, controlada por termômetro digital (Akso) durante toda a vida útil (40 dias) que foi definida avaliando o prazo de validade de mortadelas comerciais.

#### **4.5 Avaliação Da Estabilidade da Cor das Mortadelas Durante o Armazenamento**

Três amostras de cada formulação foram usadas para cada dia de análise (0, 8, 16, 24, 32 e 40 dias). As mortadelas foram fatiadas no momento da avaliação e a cor da superfície das fatias foi determinada em cinco pontos diferentes usando o sistema CIELAB com um colorímetro (CR 400, Konica Minolta, Osaka, Japão) calibrado com um iluminante padrão D65 e um ângulo de 10 °. Foram obtidos os valores L\* (claridade; 100 = branco, 0 = preto), a\* (vermelhidão; +, vermelho; -, verde) e b\* (amarelo; +, amarelo; -, azul). Os resultados foram expressos como média  $\pm$  desvio padrão da média (DPM), submetidos a Análise de Variância (*one-way*, ANOVA) seguidos pelo teste de *Tukey* e considerados significativamente diferente quando  $p \leq 0,05$  utilizando o *software Statistica 7.0*.

#### **4.6 Aplicação do Corante Híbrido (HNZ-Carmim) em Presunto**

O corante carmim de cochonilha e corante híbrido (HNZ-carmim) foram utilizados em presuntos com o intuito de compará-los quanto ao seu comportamento em relação a intensidade e estabilidade da cor. Os presuntos foram elaborados de acordo com os Padrões de Identidade e Qualidade (BRASIL, 2000b) e aditivos alimentares autorizados para uso em carnes e produtos cárneos (BRASIL, 2019) que são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2** – Quantidade final de matéria-prima, ingredientes e aditivos nos presuntos elaborados com carmim de cochonilha (1) e o corante híbrido (HNZ-carmim) (2)

Matéria-prima e ingredientes	P1 (%)	P2 (%)
Pernil suíno	76,90	76,90
Água/Gelo	19,20	19,20
Tripolifosfato de sódio (Ibrac <sup>®</sup> )	0,50	0,50
Sal (Diana <sup>®</sup> )	1,8594	1,8567
Condimentos (Conditec <sup>®</sup> )	0,58	0,58
Eritorbato de sódio (Ibrac <sup>®</sup> )	0,17	0,17
Carragena (Ibrac <sup>®</sup> )	0,50	0,50
Proteína isolada de soja (Proteico <sup>®</sup> )	0,29	0,29
Carmim de cochonilha (Globenatural <sup>®</sup> )	0,0006	--
Corante híbrido (HNZ-carmim)	--	0,0033
Total	100,00	100,00

Legenda: P1, presunto sem sais de cura e com carmim de cochonilha; P2, presunto sem sais de cura e com corante híbrido HNZ-carmim.

Fonte: Autoria própria.

Para o preparo dos presuntos, o pernil suíno refrigerado ( $7 \pm 1$  °C) foi refileado em pedaços de aproximadamente 2 cm x 2 cm. As salmouras foram preparadas separadamente, inicialmente pela adição do tripolifosfato de sódio à água, seguido de agitação até total dissolução (Liquidificador, Britânia, Brasil), posteriormente os demais aditivos e ingredientes foram adicionados, incluindo os corantes (Tabela 2). A proporção adicionada à formulação (P2) de corante híbrido (HNZ-carmim) foi maior quando considerada a massa total do composto, entretanto, a quantidade de carmim de cochonilha é equivalente à da formulação (P1).

O corante híbrido (HNZ-carmim) adicionado à formulação (P2) foi adicionado de 15 % de água da formulação e submetido antes da sua adição à salmoura a um tratamento ultrassônico (Sonics Vibra Cell, VC-505, Newtown, Estados Unidos) na frequência de 37 kHz, 100 % de amplitude por 4 min, a fim de desagregar e dispersar melhor o pigmento adsorvido (DA SILVA et al., 2013). Para o carmim de cochonilha adicionado na formulação do presunto (P1) esse procedimento não foi necessário devido à sua alta solubilidade do carmim de cochonilha em água. A temperatura da salmoura durante o preparo foi mantida à  $3 \pm 1$  °C pela adição de gelo da formulação. O teor de salmoura adicionado a carne foi equivalente a 20% sobre o peso da carne.

Para absorção da salmoura à carne, as duas formulações foram tumbleadas a vácuo separadamente (Dorit, VV-T-10, Suíça) por 30 min. Após o processo de cura sob refrigeração à  $5 \pm 1$  °C por 24 horas, os pedaços de carne foram novamente tumbleados a vácuo por 30 min. As peças de carne foram enformados em formas de aço inox adequadas para este tipo de produto previamente embaladas em sacos de nylon, fechadas sob pressão e cozidas em estufa (Unimatic 1000, Eller, Itália) por aproximadamente 4 horas, sendo na primeira hora à 60 °C, seguido de 1 h à 65 °C, 1 h à 70 °C e por fim, a temperatura da estufa foi mantida em 80 °C até o presunto atingir temperatura interna de 72 °C (centro geométrico de cada presunto, que corresponde à parte mais espessa do produto). Uma sonda de termopar (Asko, AK16S, São Leopoldo, Rio Grande do Sul, Brasil) posicionada no centro geométrico do presunto foi usada para monitorar a temperatura do produto.

Após o cozimento, os presuntos foram submetidos ao choque térmico com água a temperatura ambiente por 15 min, depois colocados em câmara fria e fatiados manualmente com o auxílio de uma faca, quando a temperatura interna foi de  $5 \pm 1$  °C. As amostras foram embaladas em embalagem transparente de polietileno de baixa densidade, com e sem vácuo, em embaladora a vácuo (Selovac, 200B, São Paulo, Brasil) mantidas sob refrigeração à  $5 \pm 1$  °C e expostas a fonte de luz fluorescente branca com distância de 40 cm, 1100 ( $\pm 50$ ) LUX por 15 dias. Essa condição de lux foi escolhida com base no trabalho de Marchesi et al. (2006) e através de medidas de lux com auxílio de um luxímetro digital (LD-400, Instrutherm, São Paulo, Brasil) nas gôndolas de exposição à venda de presuntos em supermercados locais de Medianeira, Paraná.

#### **4.7 Avaliação da Estabilidade da Cor dos Presuntos Durante o Armazenamento**

As amostras foram avaliadas por meio de medidas instrumentais de cor na superfície de três fatias de cada formulação em nove pontos distintos usando o sistema CIELAB com um colorímetro (CR 400, Konica Minolta, Osaka, Japão), calibrado com um iluminante padrão D65 e um ângulo de 10°. Foram obtidos os valores  $L^*$  (luminosidade; 100 = branco, 0 = preto),  $a^*$  (vermelhidão; +, vermelho; -, verde) e  $b^*$  (amarelo; +, amarelo; -, azul). As análises foram realizadas nos tempos 0, 1, 4, 6, 8, 11, 13 e 15 dias e os resultados foram expressos como média  $\pm$  desvio padrão da média (DPM), seguido de análise de variância (*one-way*, ANOVA), teste de Tukey ( $p < 0,05$ ) e análise de componentes principais (ACP) utilizando o *software Statistica 7.0*.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização do Corante Híbrido (HNZ-Carmim)

Após a reação de troca iônica o sólido obtido (HNZ-carmim) apresentou cor característica do carmim de cochonilha (Figura 7).

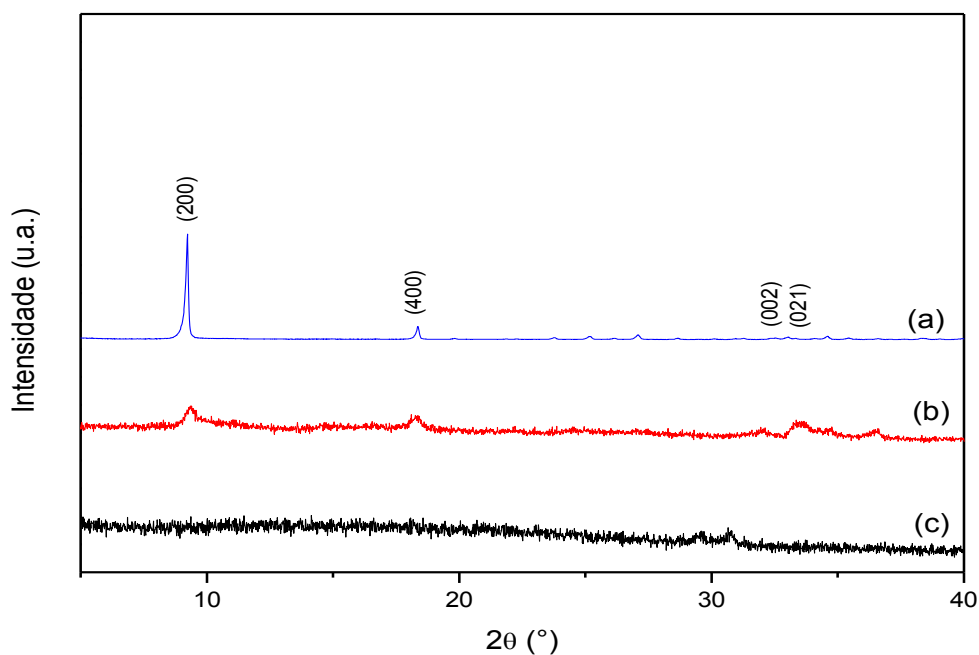
**Figura 7.** Corante híbrido (HNZ-carmim) a) após secagem e b) após moagem



Fonte: Autoria própria.

O padrão de difração de raios X do HNZ (Figura 8) confirma a estrutura do  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ , de acordo com a Ficha 24-1460 do JPCDS. O valor da distância basal calculada, usando a Lei de Bragg, para o corante híbrido (HNZ-carmim) foi de 9,65 Å, é consistente com a distância basal de HNZ puro. A estrutura lamelar é comprovada pela presença de picos atribuídos aos planos de reflexão basal na direção de empilhamento das lamelas (h00), indicados na Figura 8. Os picos basais têm distribuição uniforme das distâncias entre eles e podem ser observados na região entre 5 e 20° de  $2\theta$  (graus).

**Figura 8.** Difratogramas de raios X dos sólidos a) HNZ, b) Corante híbrido (HNZ-carmim) e c) Carmim de cochonilha

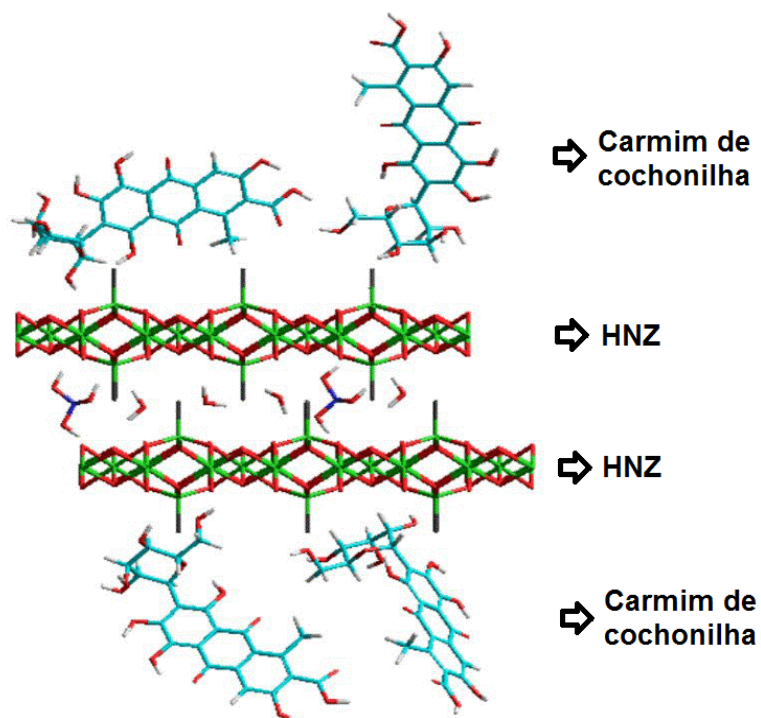


Fonte: Autoria própria.

É importante salientar que o padrão de difração de raios-X do corante híbrido (HNZ-carmim) (Figura 8b) não mostra sinais característicos do carmim de cochonilha puro (Figura 8c), evidenciando que não há reagente de partida puro na amostra. Como não houve aumento da distância basal, embora menos cristalino, o padrão de difração do HNZ-carmim é o mesmo do HNZ puro o que sugere que o corante esteja adsorvido na superfície do composto lamelar (Figura 9), fato também observado por Fournier et al. (2016) que adsorveram o corante carmim de cochonilha no argilomineral montmorilonita.



**Figura 9.** Esquema demonstrando a adsorção do corante carmim de cochonilha em HNZ (hidroxinitrato de zinco)

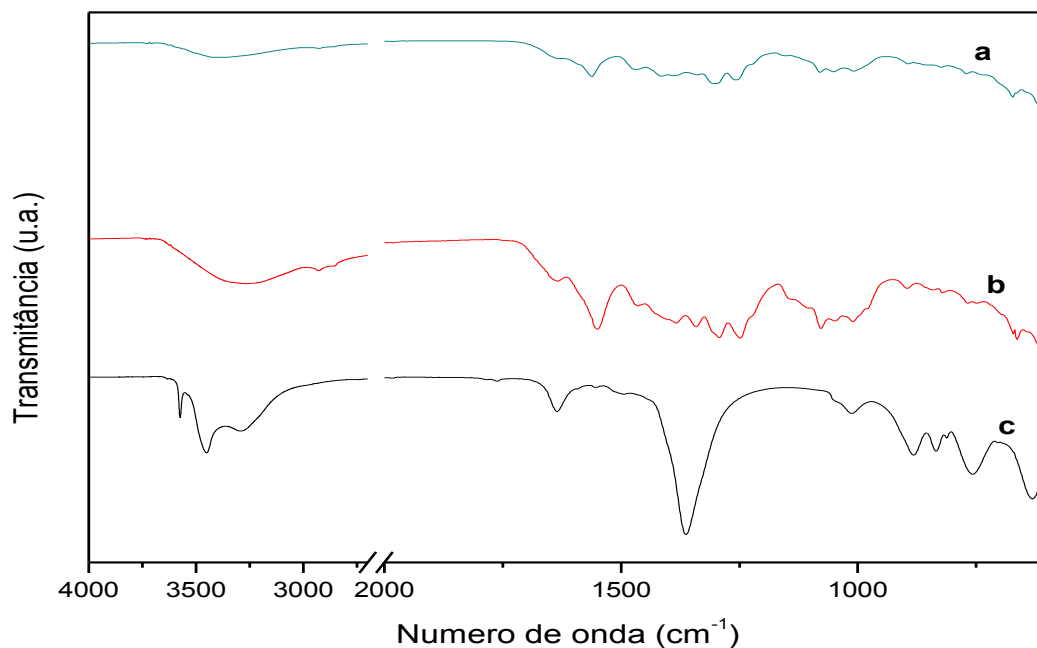


Fonte: Autoria própria.

A adsorção do carmim de cochonilha no HNZ pode ser comprovada pelos estudos espectroscópicos vibracionais. É possível verificar picos relacionados ao composto orgânico (carmim de cochonilha) e hidroxinitrato de zinco (HNZ) no produto (HNZ-carmim).

Os espectros de FTIR do HNZ (Figura 10c) mostram bandas características das vibrações de nitrato em  $1363\text{ cm}^{-1}$  e características de vibração de reflexão de  $\text{H}_2\text{O}$  em  $1636\text{ cm}^{-1}$ , conforme descrito anteriormente por Newman e Jones (1999). Existe também uma banda larga na região de  $3500\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuída às vibrações do grupo hidroxila que mantém múltiplas ligações de hidrogênio com moléculas de água, bem como uma banda em  $3575\text{ cm}^{-1}$  que é estreita pelo fato de serem hidroxilas no retículo lamelar, portanto, com energias vibracionais bem definidas (CURSINO; GARDOLINSKI; WYPYCH, 2010; NEWMAN; JONES, 1999).

**Figura 10.** Espectros de FTIR dos sólidos. a) Corante híbrido (HNZ-carmim), b) Carmim de cochonilha e c) HNZ.



Fonte: Autoria própria.

A adsorção do corante no produto (HNZ-carmim) (Figura 10a) é confirmada pela presença de bandas típicas do carmim de cochonilha conforme descrito na Tabela 3.

**Tabela 3** – Principais bandas (FTIR) observadas nos espectros vibracionais do corante híbrido (HNZ-carmim) e carmim de cochonilha e respectivas atribuições

Corante híbrido (HNZ/carmim) (cm <sup>-1</sup> )	Carmim de cochonilha (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
1644	1643	$\nu$ (C=O)
1564	1559	$\nu$ (C=C)
1472	1469	$\nu$ (C=C)
1311	1312	$\nu$ (C=C) <sub>anel</sub> / $\delta$ (COH)
1254	1260	$\nu$ (C-C) / $\delta$ (C-H)

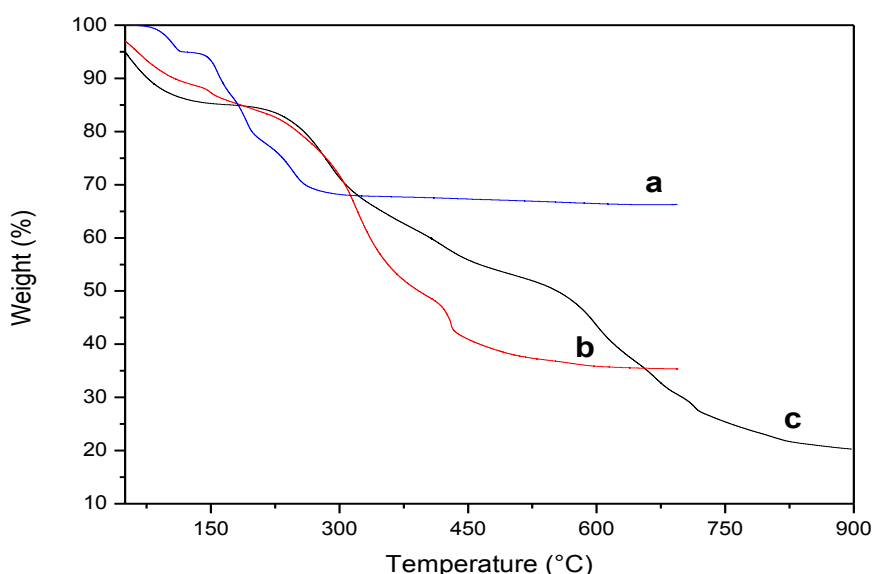
Fonte: Bernardino, (2011); Whitney; Duyne; Casadio, (2006).

Além disso, observa-se que a banda em 3575 cm<sup>-1</sup> característica de hidroxilas no retículo lamelar do composto HNZ (Figura 10c), desaparece no produto HNZ-carmim (Figura 10a), indicando que as moléculas do corante reagiram com as hidroxilas da superfície, ratificando a presença do carmim de cochonilha no produto. É possível verificar também uma redução significativa das bandas do íon nitrato no produto HNZ-carmim (Figura 10a) como já observado

em outro estudo com adsorção de corante azo em HNZ (MARANGONI; RAMOS; WYPYCH, 2009) indicando que as cargas positivas são responsáveis pela imobilização das moléculas de corante na superfície de HNZ, provavelmente substituindo alguns ânions de nitrato da superfície externa e produzindo compostos coloridos altamente estáveis.

As curvas de TGA do hidroxinitrato de zinco (HNZ), do corante híbrido (HNZ-carmim) e carmim de cochonilha são apresentadas na Figura 11.

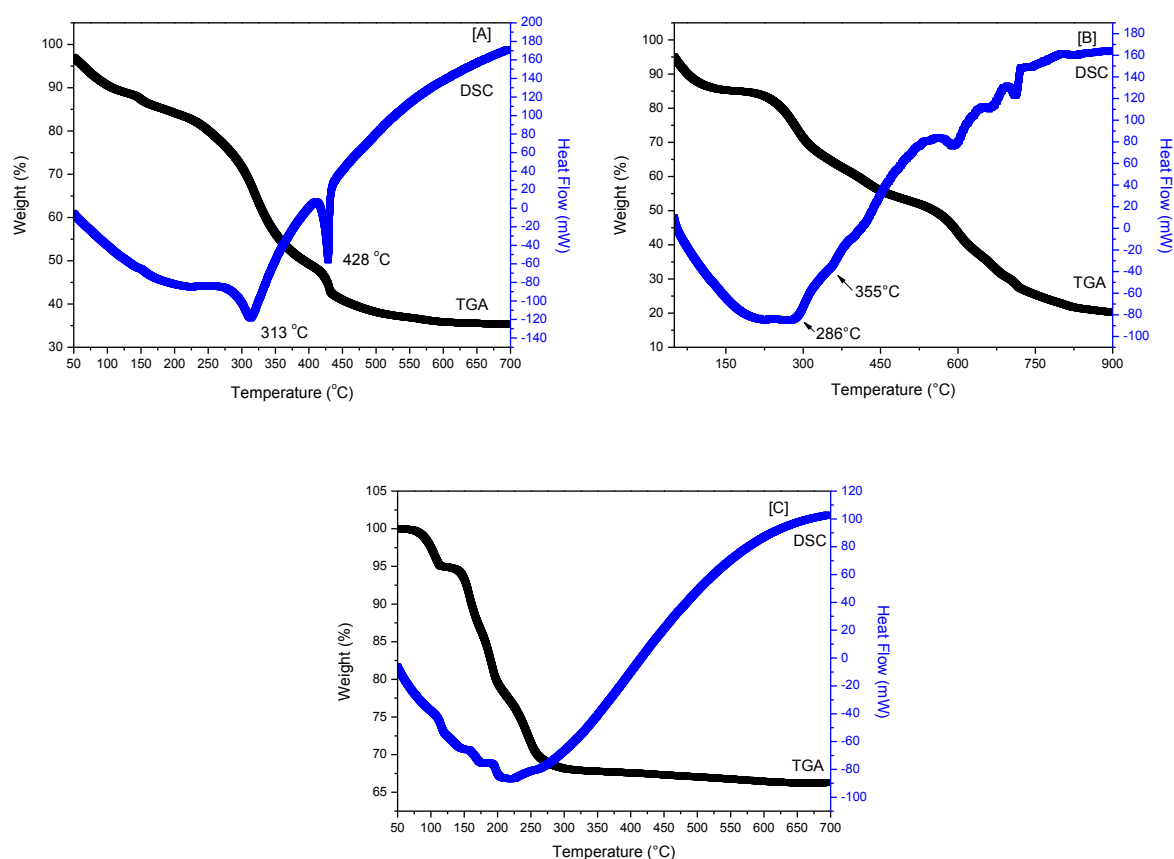
**Figura 11.** Comparativo das curvas de TGA dos sólidos: a) HNZ, b) Corante híbrido (HNZ-carmim) e c) Carmim de cochonilha



Fonte: Autoria própria.

Observa-se para todas as amostras uma perda de massa na faixa de 50 – 100 °C correspondente à perda de umidade. A curva de análise térmica do composto HNZ (Figura 12c) mostra que, após 114 °C, tem-se uma perda de massa referente ao processo de desidroxilação e à decomposição de nitratos presentes na estrutura. A estrutura do HNZ inicia sua degradação térmica a partir de 114 °C, devido a desidroxilação, com formação de  $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$  e ZnO. Em 164 °C são obtidos  $Zn(NO_3)_2$  e ZnO provenientes da desidratação do  $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$ . E por fim,  $Zn(NO_3)_2$  é decomposto em ZnO,  $NO_2$ , NO e  $O_2$  em 222 °C (HONGO et al., 2010).

**Figura 12.** Curvas de análise térmica (TGA/DSC) dos compostos: [A] Corante híbrido (HNZ-carmim), [B] Carmim de cochonilha e [C] HNZ.



Fonte: Autoria própria.

No carmim de cochonilha são observadas perdas de massa correlacionadas a eventos em 288 °C e 355 °C (Figura 12b). Conforme relatado por Norman et al. (2015) o evento em 288 °C pode estar relacionado à pirólise de glucose, com sua máxima perda de massa em 355 °C. As outras perdas observadas podem ser causadas pela degradação térmica da parte aromática da estrutura do carmim (NORMAN et al., 2015). Nota-se que a perda de massa continua acima de 600 °C (Figura 12b) e observa-se um resíduo final de 20%, que pode ser atribuído à formação de óxido de alumínio, proveniente dos complexos de alumínio (laca carmim). Essa perda acima de 600 °C não é observada na curva de TGA do corante híbrido (HNZ-carmim) (Figura 12a), isso pode ter ocorrido devido às alterações de pH durante a síntese, que provavelmente favoreceu a predominância de ácido carmínico e não de seus complexos de alumínio (FOURNIER et al., 2016).

Fournier et al. (2016) adsorveram o carmim de cochonilha em argilominerais do tipo montmorilonita e observaram que as perdas de massa referentes à oxidação da matéria orgânica

encontram-se entre 150 °C a 500 °C, conforme observado, também, para o composto (HNZ-carmim) (Figura 12a). Nota-se que no corante híbrido (HNZ-carmim) essas perdas de massa referente à combustão de matéria orgânica estão correlacionadas a eventos em 313 °C e 428 °C (Figura 12a). O aumento na estabilidade térmica do material híbrido em comparação com o corante puro carmim de cochonilha pode ser atribuído a ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas formadas entre os grupos hidroxila da lamela do hidroxissal e o corante (NORMAN et al., 2015).

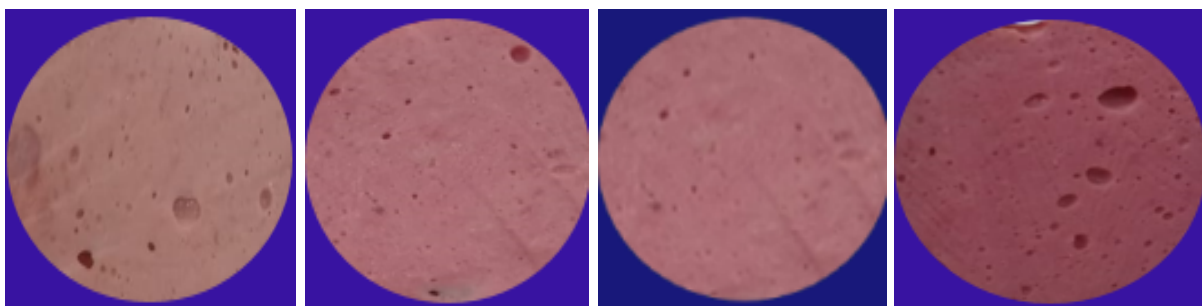
A mudança de padrão de comportamento térmico entre o carmim de cochonilha (Figura 12b) e o corante híbrido (Figura 12a), evidencia a existência de interações entre o hidroxinitrato de zinco e o corante. Além disso, observa-se que o corante híbrido apresenta uma perda de massa cerca de 30% maior, devido a presença do corante, em relação ao HNZ (Figura 12c) comprovando a adsorção do corante e corroborando o observado por DRX e FTIR.

Como o corante híbrido (HNZ-carmim) foi produzido por reação de adsorção, praticamente todo composto é recuperado, não há perda de rendimento, salvo se houver perdas devido à centrifugação e lavagem do composto.

## 5.2 Avaliação da Cor das Mortadelas

A aparência das amostras de mortadelas elaboradas são mostradas na Figura 13 e os resultados dos parâmetros de cor  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  estão apresentados na Tabela 4.

**Figura 13.** Características da cor das mortadelas M1, M2, M3 e M4, respectivamente no tempo zero.



Legenda: M1, mortadela com sais de cura e sem corantes; M2, mortadela com sais de cura e carmim de cochonilha; M3, mortadela com corante híbrido (HNZ-carmim) e sem sais de cura; M4, mortadela com corante híbrido (HNZ-carmim) dissolvido por ultrassom e sem sais de cura.

Fonte: Autoria própria.

**Tabela 4** – Resultados das análises colorimétricas das diferentes formulações de mortadelas.

Parâmetros	Formulação	Período de armazenamento (dias)					
		0	8	16	24	32	40
L*	M1	65,27±0,70 <sup>aC</sup>	68,69±0,36 <sup>aA</sup>	67,30±1,05 <sup>aB</sup>	65,74±0,28 <sup>aC</sup>	67,29±0,40 <sup>aB</sup>	64,94±0,68 <sup>aC</sup>
	M2	65,31±0,62 <sup>aABC</sup>	67,01±0,84 <sup>bA</sup>	66,42±0,42 <sup>aA</sup>	63,70±0,46 <sup>bCD</sup>	65,86±1,07 <sup>aAB</sup>	62,27±1,52 <sup>bD</sup>
	M3	64,97±0,72 <sup>aAB</sup>	65,90±1,11 <sup>bA</sup>	64,25±0,72 <sup>bAB</sup>	63,67±1,07 <sup>bBC</sup>	64,33±1,06 <sup>bAB</sup>	62,27±0,56 <sup>bC</sup>
	M4	58,48±0,89 <sup>bAB</sup>	59,57±0,24 <sup>cA</sup>	58,91±0,80 <sup>cAB</sup>	58,18±1,05 <sup>cAB</sup>	58,13±0,63 <sup>cB</sup>	56,11±0,35 <sup>cC</sup>
a*	M1	9,69±0,53 <sup>dA</sup>	8,66 ± 0,33 <sup>dB</sup>	8,48±0,45 <sup>cB</sup>	8,70±0,08 <sup>dB</sup>	8,52±0,33 <sup>dB</sup>	4,43±0,33 <sup>dC</sup>
	M2	15,03±0,21 <sup>bA</sup>	14,10±0,22 <sup>bB</sup>	13,26±0,37 <sup>bCD</sup>	13,76±0,21 <sup>bBC</sup>	12,57±0,59 <sup>bD</sup>	13,54±0,32 <sup>bcBC</sup>
	M3	11,26±0,55 <sup>cB</sup>	11,30±0,53 <sup>cB</sup>	12,78±0,71 <sup>bA</sup>	10,36±0,31 <sup>cBC</sup>	9,81±0,41 <sup>cC</sup>	12,59±0,52 <sup>cA</sup>
	M4	18,94±0,43 <sup>aC</sup>	20,30±0,78 <sup>aB</sup>	22,35±0,48 <sup>aA</sup>	20,36±0,12 <sup>aB</sup>	18,33±0,26 <sup>aCD</sup>	17,47±0,47 <sup>aD</sup>
b*	M1	12,79±0,39 <sup>aD</sup>	13,43±0,18 <sup>aC</sup>	13,55±0,27 <sup>aBC</sup>	14,08±0,15 <sup>aB</sup>	13,81±0,22 <sup>aBC</sup>	14,87±0,39 <sup>aA</sup>
	M2	11,99±0,08 <sup>bAB</sup>	12,49±0,35 <sup>bA</sup>	12,01±0,17 <sup>bAB</sup>	11,72±0,18 <sup>cB</sup>	11,98±0,54 <sup>bAB</sup>	12,00±0,35 <sup>bAB</sup>
	M3	12,40±0,39 <sup>abBC</sup>	13,48±0,36 <sup>aA</sup>	12,41±0,16 <sup>bBC</sup>	13,09±0,37 <sup>bAB</sup>	12,55±0,47 <sup>bBC</sup>	12,12±0,43 <sup>bC</sup>
	M4	9,32±0,17 <sup>cB</sup>	10,31±0,15 <sup>cA</sup>	10,32±0,18 <sup>cA</sup>	10,63±0,34 <sup>dA</sup>	9,58±0,41 <sup>cB</sup>	8,65±0,22 <sup>cC</sup>

Legenda: M1, mortadela com sais de cura e sem corantes; M2, mortadela com sais de cura e carmim de cochonilha; M3, mortadela com corante híbrido (HNZ-carmim) e sem sais de cura; M4, mortadela com corante híbrido (HNZ-carmim) dissolvido por ultrassom e sem sais de cura. Médias ± Desvios Padrões (n = 5) seguidos de letras minúsculas diferentes nas colunas ou letras maiúsculas diferentes nas linhas indicam diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ), Teste de Tukey. Fonte: Autoria própria.

Pode-se observar que as formulações de mortadela elaboradas apresentaram diferenças na coloração ao longo de todo o período de armazenamento. Não houve diferença ( $p > 0,05$ ) para o valor de  $L^*$  de M1, M2 e M3 no tempo 0, porém diferiram ( $p < 0,05$ ) de M4. A amostra M1, com sais de cura e sem corante apresentou maior valor de  $L^*$  ( $p < 0,05$ ) – típico de uma coloração menos intensa – nos tempos 8, 24 e 40 dias de armazenamento quando comparada as demais amostras, e não apresentou diferença ( $p > 0,05$ ) de M2 nos tempos 0, 16 e 32 dias de armazenamento. Sendo que M4 apresentou valor de  $L^*$  menor ( $p < 0,05$ ) que as demais amostras, ou seja, coloração vermelha mais intensa, ao longo dos 40 dias de armazenamento. Além disso, os valores obtidos para  $a^*$  na M4 foram maiores ( $p < 0,05$ ) que para as demais amostras ao longo de todo o experimento, reforçando as evidências de uma característica visual vermelha mais intensa conforme Figura 11. Porém, ao comparar M1, M2 e M3, as mortadelas M2 apresentaram valor de  $a^*$  maior ( $p < 0,05$ ) que M1 e/ou M3 em todos os tempos de armazenamento avaliados, indicando a forte influência na formação da cor promovida pela adição dos sais de cura agindo sinergicamente a adição do carmim de cochonilha. Além disso, M1 e M2 tiveram uma expressiva redução na cor vermelha ( $a^*$ ) durante o armazenamento, isto pode ser observado pela diferença ( $p < 0,05$ ) se comparados os tempos de 0 e 40 dias de armazenamento. O corante híbrido (HNZ-carmim), adicionado em M3, destacou-se pela elevada estabilidade, quando comparado as demais formulações. O valor de  $b^*$ , de uma maneira geral, teve variações menos expressivas entre as amostras e os tempos de armazenamento, indicando uma predominância da cor amarela em todas as amostras.

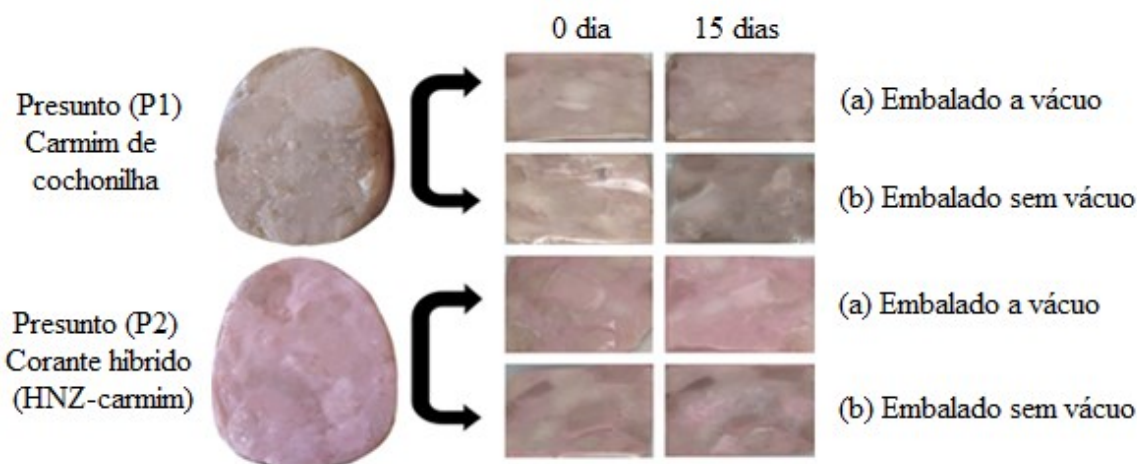
Na análise de cor em linguiça frescal do estudo de Baldin et al. (2016) a linguiça controle (com sal de cura) e a linguiça frescal com 4% de carmim de cochonilha obtiveram uma redução significativa dos valores de  $a^*$  no decorrer do armazenamento por um período de apenas 15 dias, demonstrando que a cor vermelha promovida pela ação desses agentes de cor é pouco estável, corroborando com os resultados encontrados neste estudo para M1 e M2. Ao contrário, M3 teve a intensidade da cor vermelha aumentada com o armazenamento, destacando a elevada estabilidade da cor vermelha do corante híbrido (HNZ-carmim) e M4, no tempo 16 dias teve um pico na intensidade da cor vermelha, porém aos 32 dias de armazenamento M4 ainda não diferia do tempo 0, mantendo a cor vermelha mais intensa que as demais amostras ao longo de todo o experimento. Esta cor mais acentuada de M4 pode ser explicada pelo efeito de esfoliação promovido pelo ultrassom quando aplicado para dissolução do corante híbrido (HNZ-carmim), isto porque no hidroxinitrato de zinco, as lamelas encontram-se empilhadas e unidas por interações fracas, ocorrendo a adsorção do corante nas superfícies expostas dessas lamelas. Quando aplicado o ultrassom no composto lamelar pode ocorrer a esfoliação e, com

isso, as lamelas se separam em unidades individuais (GARDOLINSKI; WYPYCH; CANTÃO, 2001; MARANGON, 2008). Devido à esfoliação, a superfície para adsorção de corante é muito maior, uma vez que ao invés de blocos agora se tem lamelas individuais ou blocos menores. Além disso, a esfoliação favorece a dispersão mais homogênea do composto lamelar na matriz em que o mesmo está sendo disperso. Logo, acredita-se que a esfoliação possa ter contribuído para maior intensidade da cor vermelha na mortadela. Há estudos em filmes poliméricos utilizando compostos lamelares e corantes azos que utilizaram o ultrassom com o intuito de desagregar e dispersar melhor o pigmento (DA SILVA et al., 2013). Em outro estudo de Gonzalez et al. (2019) sobre aplicação de tintura natural de cabelo aprimorada com ultrassom, os autores concluíram que o ultrassom aumentou a captação e a intensidade de cores dos pigmentos naturais com tempos de tingimento mais curtos. Além do mais, na pesquisa de Low, Tan e Chin (2018) comprovou-se que o uso do ultrassom pode aumentar a capacidade e eficiência de adsorção do corante.

### 5.3 Avaliação da Cor dos Presuntos

A aparência das amostras de presuntos elaborados com adição do carmim de cochonilha (P1) e do corante híbrido (HNZ-carmim) (P2) são apresentadas na Figura 14. Também podem ser observadas as imagens das amostras de presuntos embalados com (a) e sem (b) vácuo no tempo 0 e 15 dias de armazenamento, expostos a radiação UV sob temperatura de refrigeração. Os resultados dos parâmetros de cor  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  estão apresentados na Tabela 5.

**Figura 14.** Características da cor dos presuntos adicionados de carmim de cochonilha (P1) e HNZ-carmim (P2), embalados com (a) e sem (b) vácuo, nos intervalos de tempo 0 e 15 dias



Fonte: Autoria própria.



**Tabela 5** – Resultados das análises colorimétricas das diferentes formulações de presunto

Parâmetros	Formulação	Período de armazenamento (dias)							
		0	1	4	6	8	11	13	15
L*	1(a)	65,20±0,89aAB	63,53±1,60aA	63,30±1,42aB	63,97±0,94aA	62,93±2,28aA	63,23±2,32aB	62,98±1,77aB	63,41±1,76aB
	1(b)	64,08±2,11aB	64,87±2,27aA	65,32±2,38aAB	63,99±2,29aA	65,10±2,22aA	64,51±1,78aAB	64,35±1,46aAB	64,15±1,47aAB
	2(a)	64,44±1,15aB	63,21±1,56aA	64,66±1,33aAB	63,36±1,35aA	64,52±1,82aA	63,63±1,36aB	63,62±1,47aB	64,10±1,19aAB
	2(b)	66,67±0,95aA	65,55±2,46aA	66,29±2,38aA	65,45±2,51aA	65,34±1,36aA	66,58±2,11aA	66,07±1,42aA	66,21±2,33aA
a*	1(a)	4,42±0,20cB	3,16 ±0,16dB	3,50±0,25dC	3,71±0,27dC	5,17±0,29bC	6,24±0,43aC	6,30±0,37aC	6,56±0,40aC
	1(b)	4,80±0,30aB	2,88±0,27bB	2,40±0,23cD	2,56±0,22bcD	2,75±0,17bcD	2,71±0,28bcD	2,84±0,13bD	2,52±0,18bcD
	2(a)	7,84±0,43cA	7,65±0,35cA	8,30±0,54cA	9,78±0,75bA	10,30±0,72abA	10,74±0,49aA	10,87±0,45aA	10,98±0,49aA
	2(b)	7,79±0,37aA	7,40±0,52abA	7,32±0,37abB	7,03±0,38bB	7,27±0,41abB	7,41±0,58abB	7,54±0,36abB	7,32±0,46abB
b*	1(a)	9,85±0,52aA	9,60±0,44aAB	10,17±0,43aA	8,20±0,67bAB	8,12±0,39bB	7,90±0,46bAB	7,17±0,45bB	7,77±0,34bAB
	1(b)	9,39±0,68abAB	9,86±0,73aA	9,95±0,61aA	8,77±0,47bcA	9,47±0,29abA	8,52±0,63bcA	8,52±0,58bcA	7,66±0,67cAB
	2(a)	8,71±0,51aB	8,62±0,48aC	9,10±0,45aB	7,57 ±0,15bB	7,47±0,23bC	6,86±0,60bC	7,42±0,22bB	7,16±0,49bB
	2(b)	8,72±0,64abB	9,04±0,63aBC	8,89±0,28aB	8,51±0,35acA	7,91±0,47cdBC	7,54±0,58dBC	7,90±0,44cdAB	7,97±0,59bcdA

Legenda: P1(a) Presunto com carmim de cochonilha embalado à vácuo; P1(b) Presunto com carmim de cochonilha embalado sem vácuo; P2(a) Presunto com corante híbrido (HNZ-carmim) embalado à vácuo; P2(b) Presunto com corante híbrido (HNZ-carmim) embalado sem vácuo. Médias ± Desvios Padrões (n = 9) seguidos de letras sobrescritas maiúsculas diferiram nas colunas e letras sobrescritas minúscula diferiram nas linhas (p ≤ 0,05) pelo Teste de Tukey. Fonte: Autoria própria.

Pode-se observar na Tabela 5 que as duas formulações de presunto, P1 com carmim de cochonilha e P2 com corante híbrido (HNZ-carmim) expostos à radiação UV, apresentaram alterações nos parâmetros de cor ao longo do armazenamento devido a adição dos diferentes agentes de cor utilizados. Por outro lado, o valor de  $L^*$  não apresentou tendência à alteração de cor e não diferiu nas amostras ao longo do armazenamento. Os resultados obtidos assemelham-se ao resultado da análise de cor do estudo de Baldin et al. (2016) em linguiça frescal, no qual os autores avaliaram a linguiça sem adição de pigmento, com adição de carmim de cochonilha e outras duas formulações com diferentes concentrações de extrato de jabuticaba microencapsulado e obtiveram, ao longo de 15 dias de armazenamento à  $1 \pm 1$  °C, valores de  $L^*$  praticamente estáveis ao longo do armazenamento. De forma similar, Hernández Salueña et al. (2019) justificaram que o valor de  $L^*$  não mudou significativamente durante a oxigenação e oxidação da carne fresca, podendo a cor da carne ser representada em um plano de  $L^*$  constante, mudando principalmente os valores de  $a^*$ .

Para os valores de  $a^*$ , observou-se que a formulação P2 com corante híbrido (HNZ-carmim) teve cor vermelha mais intensa evidenciada pelo maior valor positivo de  $a^*$  (7,84; 7,79), que chegou a ser 69% maior no tempo 0 quando comparado com a formulação P1 (4,42; 4,80) usando carmim de cochonilha, resultando em diferença ( $p > 0,05$ ) entre os presuntos P1 e P2. O presunto P1(a) formulado com corante carmim de cochonilha embalado a vácuo teve um aumento do valor de  $a^*$  de 48,4% ao longo dos 15 dias de armazenamento, já o presunto P1(b) embalado sem vácuo teve uma redução de 52,5% ( $p > 0,05$ ), descaracterizando a coloração rósea/vermelha do presunto. De forma similar, Baldin et al. (2016) reportaram que as amostras de linguiça frescal embaladas sem vácuo adicionadas de carmim de cochonilha armazenadas sob refrigeração perderam a cor vermelha característica, obtendo valores de  $a^*$  de 13,4 no 1 dia de armazenamento e de 8,0 após 15 dias, atingindo uma redução de 40% na cor vermelha. De forma adicional, Boyles e Sobeck (2020) em seu estudo sobre fotoestabilidade de corantes orgânicos vermelhos para alimentos, observaram a degradação do ácido carmínico através da perda de absorbância, apresentando uma perda inicial da cor vermelha mais rápida em 1 dia quando comparado com os demais corantes estudados (Red 40 e betanina). Segundo os autores citados, a diminuição da estabilidade da cor vermelha pode ter sido impactada pelo ambiente com oxigênio, corroborando com o resultado encontrado neste estudo no presunto P1(b).

Em contrapartida, os presuntos formulados com o corante híbrido (HNZ-carmim) embalados com P2(a) e sem P2(b) vácuo, mantiveram-se estáveis em relação aos valores de  $a^*$ , sem a perda da cor vermelha com o decorrer do armazenamento mesmo exposto à radiação UV.

De forma adicional, o presunto P2(a) ainda teve um acréscimo no valor de  $a^*$  de 40%, enquanto o presunto P2(b) somente manteve a cor inicial estável e sem diferença ( $p > 0,05$ ) entre o tempo 0 e 15 dias. Esse comportamento em relação ao parâmetro  $a^*$  destaca a elevada estabilidade da cor vermelha do corante híbrido (HNZ-carmim) quando comparado ao carmim de cochonilha utilizado na formulação P1.

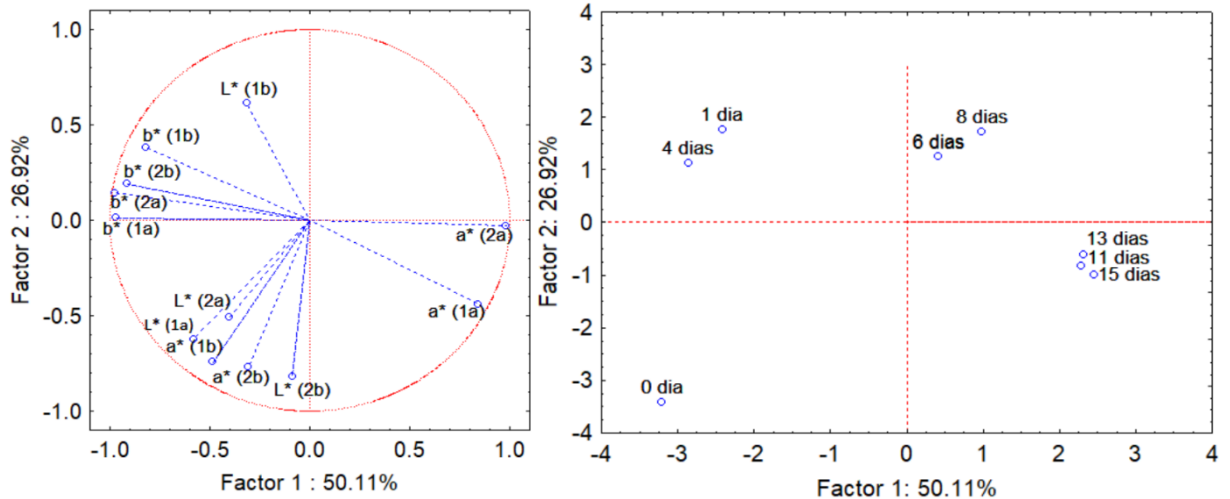
O valor de  $b^*$ , de uma maneira geral, teve variações menos expressivas que os demais parâmetros de cor entre as amostras e os tempos de armazenamento, corroborando com os resultados obtidos por Hernández Salueña et al., (2019), os quais evidenciaram uma maior estabilidade no valor de  $b^*$  em carnes se comparado aos valores de  $a^*$ . No tempo 0 e nos demais tempos avaliados até 15 dias os valores de  $b^*$  foram positivos e geralmente maiores nas amostras P1 indicando uma maior predominância da cor amarela nas amostras com carmim de cochonilha. Em relação ao tempo de armazenamento, todas as amostras mantiveram a estabilidade no valor de  $b^*$  até o dia 4, sendo que após esse intervalo observou-se um ligeiro decréscimo (inferior a 20%) nesse parâmetro de cor para todas as amostras.

Os resultados obtidos no presunto formulado com corante híbrido (HNZ-carmim) P2 assemelham-se aos resultados da análise de cor do estudo de Delgado-Pando et al., (2019) em presunto com teor reduzido de sal porém com nitrito de sódio onde obtiveram valores de  $L^*$  entre 65,13 à 68,43, valores de  $a^*$  entre 8,55 à 9,71 e  $b^*$  entre 7,79 à 9,44, destacando a importância do corante híbrido (HNZ-carmim) para fornecer a coloração dada pelos sais de cura.

Quando avaliado os resultados por uma análise de componentes principais (ACP), observou-se que uma solução consensual bidimensional explicou 77,03% da variância (Figura 15). O fator 1 foi responsável por 50,11% da variância, discriminando as amostras de presunto com vácuo (à direita) das amostras de presunto sem vácuo (à esquerda) com base no valor de  $a^*$  (intensidade da cor vermelha). Isso demonstra a importância da remoção do oxigênio frente a estabilidade da cor vermelha no presunto, a qual é parcialmente perdida em presença de oxigênio. A presença de oxigênio na embalagem do presunto pode ocasionar a proliferação de microrganismos deteriorantes, resultando em oxidação dos pigmentos, desenvolvimento de ranço, consequentemente reduzindo os valores de  $a^*$  vermelho para verde. O fator 2 com 26,92% de variância foi responsável por discriminar a amostra de presunto P1(b) (posicionado na parte superior) das demais amostras P1(a), P2(a) e P2(b) posicionadas na parte inferior, com base no valor de  $L^*$ . Esse comportamento da amostra contendo carmim de cochonilha destaca mais uma vez a exigência da remoção do oxigênio para evitar a oxidação dos pigmentos. Quando utilizado o corante híbrido (HNZ-carmim), nota-se que há uma exigência menor em

relação a remoção do oxigênio entre o presunto e a embalagem. Isso é altamente benéfico para a aparência do produto e aceitação pelos consumidores, considerando que muitas vezes o presunto em peça é fatiado e porcionado pelos açougues de supermercados, que acondicionam o produto em bandejas plásticas ou de isopor e recobrem com filme plástico, permanecendo em atmosfera rica em oxigênio.

**Figura 15.** Fator 1 versus Fator 2 loadings e scores plots das amostras de presunto.



Fonte: Autoria própria.

Quando avaliado o *score plot* dos tempos de armazenamento, pelo fator 1 observa-se que houve uma segmentação das amostras no tempo 0 em comparação com tempos superiores a 11 dias, principalmente associado com o acréscimo no valor de  $a^*$  das amostras embaladas à vácuo e um ligeiro decréscimo no valor de  $b^*$  de todas as amostras. Em relação ao fator 2, observa-se que houve uma segmentação das amostras no tempo 0 com as amostras no intervalo de 1 e 8 dias. Isso parece estar associado com um leve decréscimo no valor de  $L^*$  a partir do tempo 1 dia que se manteve até o 8 dia, a partir do tempo 11 dias voltou a valores mais próximos aos observados no tempo 0 dia.

## 6 CONCLUSÃO

O corante híbrido (HNZ-carmim) obtido por adsorção do corante carmim de cochonilha no hidroxinitrato de zinco quando caracterizado por DRX, constatou-se que a estrutura lamelar é consistente com HNZ puro, por FTIR, foi possível observar bandas relacionadas aos modos vibracionais do carmim de cochonilha e do HNZ e por TGA/DSC, em que a mudança no padrão de comportamento térmico entre o carmim de cochonilha e o corante híbrido, evidencia a existência de interações entre o HNZ e o corante carmim. O corante híbrido (HNZ-carmim) adicionado às mortadelas se destacou pela alta estabilidade da cor vermelha, quando comparado às demais formulações adicionadas de sais de cura e carmim de cochonilha. Destaca-se também que o tratamento com ultrassom permitiu acentuar a cor vermelha, o que permite uma série de possibilidades de aplicação, bem como a utilização de quantidades menores sem a necessidade de adição de outros adjuvantes de cor comumente necessários no preparo de produtos cárneos cozidos. Quando o corante híbrido foi adicionado ao presunto, na amostra adicionada de corante híbrido (HNZ-carmim) não houve redução da cor vermelha com o passar dos dias independente da embalagem à vácuo ou não, enquanto o presunto adicionado de carmim de cochonilha e embalado sem vácuo teve uma redução significativa da cor vermelha característica. Com isso, foi possível elaborar produtos cárneos cozidos com a cor característica, livre de sais de cura, utilizando o corante carmim de cochonilha adsorvido em hidroxinitrato de zinco, resultando em um substituto potencial aos agentes de cor vermelha comumente utilizados na formulação destes produtos. Entretanto, a necessidade de estudos de antimicrobianos eficientes para substituir completamente os sais de cura em produtos cárneos cozidos é enfatizada.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGÓCS, A.; DELI, J. Pigments in your food. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 24, n. 6, p. 757–759, 2011.
- AHMAD, R. S.; IMRAN, A.; HUSSAIN, M. B. Nutritional Composition of Meat. In: **Meat Science and Nutrition**, p. 61-77, 2018.
- AKHTAR, S. et al. Strategy to inactivate Clostridium perfringens spores in meat products. **Food Microbiology**, v. 26, n. 3, p. 272–277, 2009.
- ALNOMAN, M. et al. The inhibitory effects of sorbate and benzoate against Clostridium perfringens type A isolates. **Food Microbiology**, v. 48, p. 89–98, 2015.
- ALTING, A. C.; VAN DE VELDE, F. Proteins as clean label ingredients in foods and beverages. **Natural Food Additives, Ingredients and Flavourings**, p. 197–211, 2012.
- ARIZAGA, G. G. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. **Solid State Ionics**, v. 178, n. 15–18, p. 1143–1162, 2007.
- ARULRAJAH, B. et al. Lacto-fermented Kenaf (Hibiscus cannabinus L.) seed protein as a source of bioactive peptides and their applications as natural preservatives. **Food Control**, v. 110, n. September 2019, p. 106969, 2020.
- BALDIN, J. C. et al. Microencapsulated jabuticaba (Myrciaria cauliflora) extract added to fresh sausage as natural dye with antioxidant and antimicrobial activity. **Meat Science**, v. 118, p. 15–21, 2016.
- BEDALE, W.; SINDELAR, J. J.; MILKOWSKI, A. L. Dietary nitrate and nitrite: Benefits, risks, and evolving perceptions. **Meat Science**, v. 120, p. 85–92, 2016.
- BERNARDINHO, N. D. **Degradação de corantes e aglutinantes: efeito da composição do microambiente**. 2011. 175 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2011. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46136/tde-15052012-100636/publico/DissertCorrigidaNathaliaDelbouxBernardino.pdf>. Acesso em: 12 jun 2020.
- BOLES, J. A.; PEGG, R. Meat Color: Basic Meat Color. **Montana State University and Saskatchewan Food Product Innovation**, p. 14–17, 2010. Disponível em: <http://www.safespectrum.com/pdfs/meatcolor.pdf>. Acesso em: 17 out 2020.
- BOLOGNESI, V. J.; GARCIA, C. E. R. Annatto Carotenoids as Additives Replacers in Meat Products. In: **Alternative and Replacement Foods**. Elsevier Inc., p. 355–384, 2018.
- BORGES, M. E. et al. Natural dyes extraction from cochineal (Dactylopius coccus). New extraction methods. **Food Chemistry**, v. 132, n. 4, p. 1855–1860, 2012.
- BOWERS, L. M. R.; SOBECK, S. J. S. Impact of medium and ambient environment on the photodegradation of carmine in solution and paints. **Dyes and Pigments**, v. 127, p. 18–24,

2016.

BOYLES, C.; SOBECK, S. J. S. Photostability of organic red food dyes. **Food Chemistry**, v. 315, p. 126249, 2020.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Resolução nº 44 de 1977**: Considera corante a substância ou a mistura de substâncias que possuem a propriedade de conferir ou intensificar a coloração de alimento (e bebida). D.O.U., Diário Oficial da União, Brasil, 1977.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 4 de 2000**: Aprova os Regulamentos Técnicos de Identidade e Qualidade de Carne Mecanicamente Separada, de Mortadela, de Linguiça e de Salsicha. D.O.U., Diário Oficial da União, Brasil, 2000a.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 20 de 2000**. Regulamento técnico de identidade e qualidade de presunto cozido (Anexo VI). D.O.U., Diário Oficial da União, Brasil, 2000b.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Resolução da Diretoria Colegiada, RDC nº 23, de 2000**: Dispõe sobre o manual de procedimentos básicos para registro e dispensa da obrigatoriedade de registro de produtos pertinentes à área de alimentos. D.O.U., Diário Oficial da União, Brasil, 2000c.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Resolução da Diretoria Colegiada, RDC nº 272, de 2019**: Estabelece os aditivos alimentares autorizados para uso em carnes e produtos cárneos. D.O.U., Diário Oficial da União, Brasil, 2019.

BRASIL. Ministério da Saúde. **O que é COVID-19**. 2020. Disponível em: <https://coronavirus.saude.gov.br/sobre-a-doenca>. Acesso em: 15 jan 2021.

CAI, X. et al. Improvement of stability of blueberry anthocyanins by carboxymethyl starch/xanthan gum combinations microencapsulation. **Food Hydrocolloids**, v. 91, p. 238–245, 2019.

CANAN, C. **Purificação do ácido fítico do farelo de arroz: propriedades antioxidantes e aplicação em produtos cárneos**. 2010. 149 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina. Paraná, 2010. Disponível em: <http://livros01.livrosgratis.com.br/cp147346.pdf>. Acesso em: 12 jun 2020.

CANAN, C. et al. **Composição antimicrobiana a base de fitato e seu uso**. Patente, número do registro: BR1020180062280, 2018.

CORDEIRO, C. S. et al. A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 11–12, p. 2140–2143, 2008.

CORNFORTH, D. P.; JAYASINGH, P. Colour and pigments. **Encyclopedia of Meat Sciences**, n. 1960, p. 249–256, 2004.

CUNHA, V. R. R. et al. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 159–171, 2010.

- CURSINO, A. C. T. et al. Multifunctional food supplements based on layered zinc hydroxide salts intercalated with vitamin anions and adsolubilized with vanillin. **Journal of Food Science and Technology**, 2020.
- CURSINO, A. C. T.; GARDOLINSKI, J. E. F. DA C.; WYPYCH, F. Intercalation of anionic organic ultraviolet ray absorbers into layered zinc hydroxide nitrate. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 347, n. 1, p. 49–55, 2010.
- DA SILVA-BUZANELLO, R. A. et al. Pork: Profile of the West of Paraná consumers and physical evaluation of chop. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 38, n. 6, p. 3563–3578, 2017.
- DA SILVA, M. L. N. et al. Poly(vinyl alcohol) composites containing layered hydroxide salts, intercalated with anionic azo dyes (tropaeolin 0 and tropaeolin 0). **Polimeros**, v. 23, n. 2, p. 248–256, 2013.
- DA SILVEIRA OSÓRIO, J. C.; OSÓRIO, M. T. M.; SAÑUDO, C. Características sensoriais da carne ovina. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 38, n. 1, p. 292–300, 2009.
- DE MEY, E. et al. Volatile N-nitrosamines in meat products: Potential precursors, influence of processing, and mitigation strategies. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 57, n. 13, p. 2909–2923, 2017.
- DEL HOYO, C. Layered double hydroxides and human health: An overview. **Applied Clay Science**, v. 36, n. 1–3, p. 103–121, 2007.
- DELGADO-PANDO, G. et al. Optimising the acceptability of reduced-salt ham with flavourings using a mixture design. **Meat Science**, v. 156, p. 1–10, 2019.
- DUTRA, C. B. et al. Nitrosaminas voláteis em alimentos. **Alimentos e Nutrição**, v. 18, p. 111–120, 2007.
- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Qualidade da carne suína**, 2020. Disponível em: <https://www.embrapa.br/qualidade-da-carne/carne-suina>. Acesso em: 14 mai 2020.
- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Estatísticas: Desempenho da produção**. 2020. Disponível em: <https://www.embrapa.br/suinos-e-aves/cias/estatisticas>. Acesso em: 14 mai 2020.
- FAO. Food and Agriculture Organization. **Global food markets still brace for uncertainty in 2020/21 because of COVID-19 says FAO**. 2020. Disponível em: <http://www.fao.org/news/story/en/item/1287515/icode/>. Acesso em: 8 nov 2020.
- FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J. A. et al. Thermal Stability of Selected Natural Red Extracts Used as Food Colorants. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 68, n. 1, p. 11–17, 2013.
- FLORES, M.; TOLDRÁ, F. Chemistry, safety, and regulatory considerations in the use of nitrite and nitrate from natural origin in meat products. **Meat Science**, v. 171, p. 108272, 2020.
- FOURNIER, F. et al. Physico-chemical characterization of lake pigments based on montmorillonite and carminic acid. **Applied Clay Science**, v. 130, p. 12–17, 2016.



- FRANCO, J. G. et al. Lamellar compounds intercalated with anions with solar protection function: A review. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 59, n. May, p. 101869, 2020.
- GARDOLINSKI, J. E.; WYPYCH, F.; CANTÃO, M. P. Esfoliação e hidratação da caulinita após intercalação com uréia. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 761–767, 2001.
- GHIDOUCHE, S. et al. A Rapid tool for the stability assessment of natural food colours. **Food Chemistry**, v. 139, n. 1–4, p. 978–985, 2013.
- GONZÁLEZ, M. et al. Optimizing conditions for the extraction of pigments in cochineals (*Dactylopius coccus* Costa) using response surface methodology. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 24, p. 6968–6974, 2002.
- GONZALEZ, V. et al. Ultrasound-enhanced hair dye application for natural dyeing formulations. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 52, p. 294–304, 2019.
- HAMILL, R.; BOTINEȘTEAN, C. Meat: Structure. **Encyclopedia of Food and Health**, p. 701–710, 2015.
- HERNÁNDEZ SALUEÑA, B. et al. CIELAB color paths during meat shelf life. **Meat Science**, v. 157, n. June, p. 107889, 2019.
- HONGO, T. et al. Chromate adsorption and pH buffering capacity of zinc hydroxy salts. **Applied Clay Science**, v. 48, n. 3, p. 455–459, 2010.
- HUNT, M. C. et al. AMSA meat color measurement guidelines. **Color Guidelines Handbook**. p. 135, 2012.
- ITAL, I. DE T. DE A.; DEAGRO, F. DAS I. DO E. DE S. P. D. DO A. Brasil Food Trends 2020. **Brasil Food Trends 2020**, p. 173, 2010.
- JÚNIOR, M. M. et al. Substitution of synthetic antioxidant by curcumin microcrystals in mortadella formulations. **Food Chemistry**, v. 300, n. May, p. 125231, 2019.
- LI, W. et al. In vitro and in vivo antioxidant activity of eucalyptus leaf polyphenols extract and its effect on chicken meat quality and cecum microbiota. **Food Research International**, v. 136, p. 109302, 2020.
- LIMA, E. et al. Non-toxic hybrid pigments: Sequestering betanidin chromophores on inorganic matrices. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 3–4, p. 478–482, 2009.
- LIU, J. et al. Improving the color stability and antioxidation activity of blueberry anthocyanins by enzymatic acylation with p-coumaric acid and caffeic acid. **Lwt**, v. 130, p. 109673, 2020.
- LOS, F. G. B. **Avaliação da qualidade de presunto cozido e influência do emprego de matéria prima congelada**. 2014. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2014. Disponível em: [https://tede2.uepg.br/jspui/bitstream/prefix/716/1/Francine Gomes Basso Los.pdf](https://tede2.uepg.br/jspui/bitstream/prefix/716/1/Francine%20Gomes%20Basso%20Los.pdf). Acesso em: 04 mar 2021.

LOW, S. K.; TAN, M. C.; CHIN, N. L. Effect of ultrasound pre-treatment on adsorbent in dye adsorption compared with ultrasound simultaneous adsorption. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 48, p. 64–70, 2018.

MAJOU, D.; CHRISTIEANS, S. Mechanisms of the bactericidal effects of nitrate and nitrite in cured meats. **Meat Science**, v. 145, n. December 2017, p. 273–284, 2018.

MARANGON, A. A. D. S. **Compósitos de PVA/caulinita e PVA/caulinita funcionalizada**. 2008. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2008. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/17290>. Acesso em: 1 mar 2020.

MARANGONI, R.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. New multifunctional materials obtained by the intercalation of anionic dyes into layered zinc hydroxide nitrate followed by dispersion into poly(vinyl alcohol) (PVA). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 330, n. 2, p. 303–309, 2009.

MARCHESE, C. M. et al. Influência das condições de armazenamento sobre os pigmentos cárneos e a cor do salame italiano fatiado. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 3, p. 697–704, 2006.

MARTINS, N. et al. Food colorants: Challenges, opportunities and current desires of agro-industries to ensure consumer expectations and regulatory practices. **Trends in Food Science and Technology**, v. 52, p. 1–15, 2016.

MINOLTA, K. S. Comunicação precisa da cor: Controle de qualidade da percepção à instrumentação. 1998. Disponível em: <https://pt.scribd.com/document/316786730/Comunicacao-Precisa-Da-Cor-Konika-Minolta>. Acesso em: 6 mar 2021.

MOREIRA, L. M. et al. Hemoglobina extracelular gigante de *Glossoscolex paulistus*: Um Extraordinário sistema supramolecular hemoproteico. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 119–130, 2011.

MÜLLER-MAATSCH, J.; GRAS, C. The “Carmines Problem” and Potential Alternatives. Handbook on Natural Pigments in Food and Beverages: Industrial Applications for Improving Food Color, **Elsevier Ltd**, v. 80, p. 385-428, 2016.

NAIR, M. S. et al. Use of food preservatives and additives in meat and their detection techniques. Meat Quality Analysis: Advanced Evaluation Methods, Techniques, and Technologies, **Elsevier Inc.**, p. 187-213, 2019.

NEWMAN, S. P.; JONES, W. Comparative Study of Some Layered Hydroxide Salts Containing Exchangeable Interlayer Anions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 148, n. 1, p. 26–40, 1999.

NORMAN, M. et al. Adsorption of C.I. natural red 4 onto spongin skeleton of marine demosponge. **Materials**, v. 8, n. 1, p. 96–116, 2015.

OECD; FAO. Organisation for Economic Co-operation and Development; Food and Agriculture Organization Meat. **Meat: Agricultural Outlook 2019-2028**, p. 166–179, 2019.

ORDOÑEZ, J. A. **Tecnología de alimentos: alimentos de origem animal**. 2. ed., Porto Alegre: Artmed, 2005.

ORDOUDI, S. A. et al. A stepwise approach for the detection of carminic acid in saffron with regard to religious food certification. **Food Chemistry**, v. 267, n. 75470, p. 410–419, 2018.

OZAKI, M. M. et al. Beetroot and radish powders as natural nitrite source for fermented dry sausages. **Meat Science**, v. 171, 2021.

PINELLI, J. J. et al. Essential oil nanoemulsions for the control of *Clostridium sporogenes* in cooked meat product: An alternative? **LWT**, v. 143, 111123, 2021.

PÖHNL, H. Applications of Different Curing Approaches and Natural Colorants in Meat Products. Handbook on Natural Pigments in Food and Beverages, **Elsevier Ltd**, p. 209-225, 2016.

PORKCHECKOFF. **World per capita pork consumption**. Disponível em: <https://www.pork.org/facts/stats/u-s-pork-exports/world-per-capita-pork-consumption/>. Acesso em: 15 jul 2020.

PRICE, J.; SCHWEIGERT, B. **Ciência de la carne y de los productos carnicos**. 2. ed. Zaragoza: Acribia, 1994.

ROÇA, R. O. **Cura de carnes**. Departamento de Gestão e Tecnologia Agroindustrial, UNESP, Campus de Botucatu, São Paulo, 2016. Disponível em: <https://www.fca.unesp.br/Home/Instituicao/Departamentos/Gestaoetecnologia/Teses/Roca111.pdf>. Acesso em: 27 fev 2021.

RODRIGUES, A. S. et al. Banana inflorescences: A cheap raw material with great potential to be used as a natural antioxidant in meat products. **Meat Science**, v. 161, p. 107991, 2020.

RUIZ-CAPILLAS, C. et al. Nitrite-free Asian hot dog sausages reformulated with nitrite replacers. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 7, p. 4333–4341, 2014.

RUIZ-CAPILLAS, C. et al. Properties of reformulated hot dog sausage without added nitrites during chilled storage. **Food Science and Technology International**, v. 22, n. 1, p. 21–30, 2016.

SUN, W. Q. et al. Studies on the structure and oxidation properties of extracted cooked cured meat pigment by four spectra. **Food Chemistry**, v. 115, n. 2, p. 596–601, 2009.

SUN, L.; XIN, F.; ALPER, H. S. Bio-synthesis of food additives and colorants-a growing trend in future food. **Biotechnology Advances**, v. 47, p. 107694, 2021.

TRINDADE DO AMARAL, M. et al. Sistema Cielab para avaliação da cor de produtos carneos. Anais do 4º Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão, v. 4, n. 1, 2013. Disponível em: <https://periodicos.unipampa.edu.br/index.php/SIEPE/article/view/63189>. Acesso em: 27 fev. 2021.

VEJA, S.; PINHEIRO, C. **Mundo pode atingir 2,8 milhões de mortes por Covid-19 até fim do ano**. Disponível em: <https://saude.abril.com.br/medicina/mundo-pode-atingir-28-milhoes-de-mortes-por-covid-19-ate-fim-do-ano/>. Acesso em: 15 jan. 2021.

VELÁZQUEZ-CARRILES, C. A. et al. Chemical and biological protection of food grade nisin through their partial intercalation in laminar hydroxide salts. **Journal of Food Science and Technology**, 2020.

VIUDA-MARTOS, M. et al. Citrus co-products as technological strategy to reduce residual nitrite content in meat products. **Journal of Food Science**, v. 74, n. 8, 2009.

WHITNALL, T.; PITTS, N. **Global trends in meat consumption**. Disponível em: [https://www.agriculture.gov.au/sites/default/files/sitecollectiondocuments/abares/agriculture-commodities/AgCommodities201903\\_MeatConsumptionOutlook\\_v1.0.0.pdf](https://www.agriculture.gov.au/sites/default/files/sitecollectiondocuments/abares/agriculture-commodities/AgCommodities201903_MeatConsumptionOutlook_v1.0.0.pdf). Acesso em: 7 ago 2020.

WHITNEY, A. V.; DUYNE, R. P. VAN; CASADIO, F. An innovative surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) method for the identification of six historical red lakes and dyestuffs. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 37, p. 993–1002, 2006.

WYPYCH, F.; CARBAJAL ARÍZAGA, G. G.; DA COSTA GARDOLINSKI, J. E. F. Intercalation and functionalization of zinc hydroxide nitrate with mono- and dicarboxylic acids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 283, n. 1, p. 130–138, 2005.

WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. Clay Surfaces - Fundamentals and Applications. In: HUBBARD, A. (Ed.). **Interface Science and Technology**. v. 1, p. 425–458, 2004.

ZHAO, X. et al. Facile synthesis of nano-nanocarriers from chitosan and pectin with improved stability and biocompatibility for anthocyanins delivery: An in vitro and in vivo study. **Food Hydrocolloids**, v. 109, p. 106114, 2020.