

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

MARIA ANGÉLICA ARAUJO

**INTERCALAÇÃO DE CORANTES ALIMENTÍCIOS EM HIDROXISSAL LAMELAR
DE ZINCO PARA APLICAÇÃO EM CUPCAKES**

**MEDIANEIRA
2022**

MARIA ANGÉLICA ARAUJO

**INTERCALAÇÃO DE CORANTES ALIMENTÍCIOS EM HIDROXISSAL LAMELAR
DE ZINCO PARA APLICAÇÃO EM CUPCAKES**

**Intercaling Food Coloring in Layered Zic Hydroxide Salt for application in
cupcakes**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentada como requisito para obtenção do título de
Licenciado em Química da Universidade Tecnológica
Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador(a): Prof^a. Dr^a. Ana Cristina T. Cursino.

Coorientador(a): Daneysa Lahis Kalschne

MEDIANEIRA

2022



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

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

MARIA ANGÉLICA ARAUJO

**INTERCALAÇÃO DE CORANTES ALIMENTÍCIOS EM HIDROXISSAL LAMELAR
DE ZINCO PARA APLICAÇÃO EM CUPCAKES**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título
de Licenciado em Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 24/junho/2022

Ana Cristina Trindade Cursino
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Graciela Leila Heep
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Renata Mello Giona
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Rosana Aparecida da Silva Buzanello
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

MEDIANEIRA

2022

Dedico este trabalho aos meus avós maternos,
Saturnino Martins de Araújo (*in memoriam*) e Maria
Martins de Araújo, minha mãe, Romilda de Araújo e
minhas irmãs, Micheli Araújo e Ana Clara de Araújo
Herchil, por sempre estarem ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu Pai celestial pelo dom da vida e pela oportunidade de estar concluindo mais um ciclo.

À minha família, em especial a minha mãe, Romilda de Araujo, e meus avós maternos, Saturnino Martins de Araújo (*in memoriam*) e Maria Rodrigues de Araújo, que são os meus exemplos de persistência, amor e apoio.

A minha orientadora Ana Cursino, minha gratidão por ter possibilitado ampliar e lapidar meu conhecimento, incentivo, puxões de orelha e também por ter adotado como sua filha científica. Honro sua vida, sempre será minha inspiração de mulher na ciência.

Agradeço minha co-orientadora Daneysa Lahis Kalschne, que aceitou estar nesse projeto. Obrigada pela paciência, compreensão e por compartilhar esse amplo conhecimento comigo.

Aos professores, pesquisadores da Universidade Tecnológica Federal do Paraná- Campus Medianeira em especial Paulo Bittencourt pela ajuda nas análises de TGA/DSC e Graciela Leila Heep e Rosana pelas sugestões na qual contribuíram para esse trabalho.

Agradeço as empresas CONDITEC e SENSIENT, em especial a representante Ana Paula e Henrique, que doaram os materiais para o estudo desse trabalho.

As colegas do Curso, Tamili Bezen, Amanda, Giseli e Fernanda, por estarem trilhando essa trajetória comigo.

Aos parceiros de laboratório que se tornaram uma família Ariany, Gabriela Oro, Liana Castilho, Thiago, João, Ana Meira, obrigada pelas risadas, companheirismo e ajuda. Gratidão especial a Nájila, que foi minha colega e amiga, sempre presente em todas as análises, surtos e choros e a Roberta que, ajudou-me a fazer os cupcakes.

Agradeço a galera do meu PG (Pequeno Grupo), Fabiana Gomes, Alana Cristina, Marly da Veiga, Bruna Graziela e Aline Voz, obrigada pelo apoio, orações e incentivo. Vocês foram o meu socorro bem presente nos dias de atribulações.

Agradeço a minha disciplinadora, Ana Souza, ao Técnico de química, Cristian e minha Colega de trabalho Andrea Ribeiro, por escutar as minhas reclamações e desapontamento durante a construção do TCC.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná- Campus Medianeira por ceder espaço e apoio financeiro para a realização do meu projeto.

A Universidade Federal da Integração Latino-Americana e ao Laboratório Multiusuário do campus Londrina da Universidade Tecnológica Federal do Paraná pela cooperação com as análises de difratometria de raios X.

Por fim, a todos que participaram desse trabalho e do percurso acadêmico, direta ou indiretamente.

O “não” é garantido, o “sim”, pode ser uma
agradável surpresa.
(GRANJEIRO; GABRIEL, 2019).

RESUMO

Para a obtenção de um aditivo alimentar com uma melhor qualidade a fatores como aquecimento, luz e degradação, utilizou-se a intercalação dos corantes alimentícios amarelo tartrazina (AT), vermelho *bordeaux* (VB) e azul brilhante (AB) em um hidroxissal lamelar de zinco (HSL), para tal utilizou-se o método de co-precipitação. Após a intercalação foi proposta a aplicação em formulações de cupcakes. Os cupcakes são produtos de panificação consumidos no mundo e por distintas faixas etárias e classes sociais, sendo associado pela população a um produto bem aceito e com características sensoriais particulares. A intercalação dos corantes amarelo tartrazina (HSL/AT) e vermelho *bordeaux* (HSL/VB) pode ser comprovada por meio da difratometria de raios X (DRX), uma vez que observou-se ordem de repetição lamelar e distância basal de 31,59 Å e 17,6 Å, respectivamente. Para o composto de intercalação HSL/AB não foram observadas ordem de repetição lamelar e valor de distância basal correspondente à intercalação do AB na matriz lamelar. Esse fato pode ter ocorrido devido ao tamanho na molécula do corante azul brilhante em consequência ao empedimento estérico. Pela espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), os espectros apresentam bandas características dos corantes padrão e do hidroxissal. Além disso, a partir das análises térmicas (TGA/DSC) verificou-se melhora na estabilidade térmica e também foram estimadas as fórmulas gerais dos compostos de intercalação sendo, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_{1,28}(\text{amarelo tartrazina})_{0,72} \cdot 3,72 H_2O$ com massa molar $960,64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, para o composto HSL/AT, e $Zn_5(OH)_8(NO_3)_{1,81}(\text{vermelho } \textit{bordeaux})_{0,19} \cdot 3,25 H_2O$ com massa molar $739,826 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, para HSL/VB. Quando os compostos de intercalação foram aplicados em cupcakes avaliando-se a cor por 15 dias observou-se que o HSL/VB produziu cor vermelha interna e externa próxima ao precursor VB e o HSL/AT produziu uma cor amarela mais estável, com menores variações para o componente amarelo após 15 dias. Ambos os cupcakes com os sólidos de intercalação obteve a proteção da cor ao longo dos dias armazenados e também estáveis ao longo dos dias de armazenamento. Esses dados corroboram que a intercalação dos corantes AT e VB na matriz lamelar foi efetiva conforme confirmado pelas análises DRX, FTIR e TGA/DSC.

Palavras-chave: compostos lamelares; amarelo tartrazina; vermelho *bordeaux*; cupcakes.

ABSTRACT

To obtain a food additive with better quality to factors such as heating, light and degradation, the intercalation of the food dyes, tartrazine yellow (AT), Bordeaux red (VB) and brilliant blue (AB) into a zinc layered hydroxysalt (HSL) was performed using co-precipitation method. After that, the intercalation products were applied in cupcakes formulations. The cupcakes are the most consumed bakery products in the world by different age groups and social classes, being associated by the population as a delicious product and with particular sensory. The intercalation in the products, HSL/AT and HSL/VB was confirmed by X-ray diffractometry (XRD), since it was observed at a basal distance of 31,59 Å and 17,6 Å, respectively. For the HSL/AB compound, the basal distance value didn't correspond to the intercalation of AB into the layered matrix. This fact may have occurred due to the size in the molecule of the brilliant blue as a result of steric clogging. By vibrational spectroscopy in the infrared region (FTIR), the spectra show characteristic bands of the pure dyes and the hydroxysalt. Furthermore, from the thermal analyses (TGA/DSC) there was an improvement in thermal stability and also the general formulas of the intercalation compounds were estimated, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_{1.28}(tartrazine\ yellow)_{0.72} \cdot 3.72\ H_2O$ with molar mass $960.64\ g \cdot mol^{-1}$, to HSL/AT compound, and $Zn_5(OH)_8(NO_3)_{1.81}(bordeaux\ red)_{0.19} \cdot 3.25H_2O$ with molar mass $739.826\ g \cdot mol^{-1}$, to HSL/VB. When the intercalation compounds were applied to cupcakes and the color was evaluated for 15 days, it was observed that HSL/VB produced an internal and external red color close to the precursor VB, and HSL/AT produced a more stable yellow color, with smaller variations for the yellow component after 15 days. HSL/AT was found to be selective for the yellow color and showed good stability. These data corroborate that the intercalation of the AT and VB dyes into a layered matrix was effective as confirmed by XRD, FTIR and TGA/DSC analyses.

Keywords: layered compounds; tartrazine yellow; bordeaux red; cupcakes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura corante vermelho bordeaux: (a) programa hyperChem; (b) programa Chemdraw	21
Figura 2 - Estrutura corante amarelo tartrazina: (a) programa hyperChem; (b) programa Chemdraw	22
Figura 3 - Estrutura corante azul brilhante: (a) programa hyperChem; (b) programa Chemdraw.	24
Figura 4 -. Esquema de um hidroxissal lamelar: (a) Visão Lateral; (b) Visão superior da lamela.....	26
Figura 5 – Corante vermelho bordeaux padrão a); hidroxissal intercalado com o corante vermelho <i>bordeaux</i> b).....	36
Figura 6 – Difratoograma de Raios X dos compostos HNZ (a), vermelho bordeaux e HSL/VB (c).....	37
Figura 7 -Tamanho estimado da molécula do corante vermelho bordeaux.....	38
Figura 8 -Representação das estruturas de hidroxissal lamelar de zinco intercalado com corante vermelho <i>bordeaux</i>	39
Figura 9 - Espectros vibracionais na região do infravermelho do HNZ (a), HSL/VB (b) e vermelho bordeaux (c)	40
Figura 10 – Comparativo entre as análises térmicas dos sólidos obtidos (a) análise térmica vermelho bordeaux padrão (b).....	41
Figura 11 - Estruturas de hidroxissal lamelar de zinco intercalado com corante vermelho <i>bordeaux</i> após a coordenação do carboxilato de sódio.....	43
Figura 12 – Corante amarelo tartrazina padrão a), hidroxissal intercalado com o corante amarelo tartrazina b).	44
Figura 13 - Difratoograma de Raios X dos compostos HNZ (a), amarelo tartrazina padrão (b) e HSL/AT (c).....	44
Figura 14 -Tamanho estimado da molécula do corante amarelo tartrazina.....	45
Figura 15 -Representação das estruturas de hidroxissal lamelar de zinco intercalado com corante amarelo tartrazina	46
Figura 16 – Espectros vibracionais na região do infravermelho do HNZ(a), amarelo tartrazina (b) e HSL/AT (c).....	47
Figura 17 Comparativo entre as análises térmicas dos sólidos obtidos (a), amarelo tartrazina padrão (b).....	49
Figura 18 – Estruturas de hidroxissal lamelar de zinco intercalado com corante amarelo tartrazina após a coordenação do carboxilato de sódio.....	51
Figura 19 – Corante azul brilhante padrão a), hidroxissal intercalado com o corante azul brilhante b).....	52
Figura 20 – Difratoograma de Raios X dos compostos HNZ (a), HSL/AZ (b) e azul brilhante (c).....	52
Figura 21 – Espectros vibracionais na região do infravermelho do HNZ (a), azul brilhante (b) e HSL/AB (c).....	53
Figura 22 – Comparativo entre as análises térmicas dos sólidos obtidos (a), azul brilhante (b).....	54
Figura 23 – Característica visual parte externa dos cupcakes, AT, VB e HSL/AT, respectivos tempo 0,5,10 e 15.....	55
Figura 24 - Característica visual parte interna dos cupcakes, AT, VB e HSL/AT, respectivos tempo 0,5,10 e 15.....	56

Figura 25 – Evolução dos parâmetros de cor L (A); a* (B) e b* (C) ao longo de 15 dias de armazenamento para o cupcake contendo o corante vermelho bordeaux	58
Figura 26 - Evolução dos parâmetros de cor L (A); a* (B) e b* (C) ao longo de 15 dias de armazenamento para o cupcake contendo o corante amarelo tartrazina	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Quantidade de reagentes utilizados nas sínteses HSLs e pH	32
Tabela 2 – Quantidade e ingredientes utilizados para a elaboração dos cupcakes	33
Tabela 3 – Principais bandas (FTIR) observadas nos espectros do hidroxissal intercalado com o corante vermelho bordex e suas respectivas atribuições....	40
Tabela 4 – Principais bandas (FTIR) observadas nos espectros do hidroxissal intercalado com o corante amarelo tartrazina e suas respectivas atribuições..	47
Tabela 5 –Colorimetria do sólido de intercalação HSL/VB e vermelho bordeaux padrão.....	60
Tabela 6 – Variação do Δ dos cupcakes vermelho interno e externo e cupcakes HSL/VB interno e externo nos intervalos 0 e 15 dias de armazenamento.....	60
Tabela 7 – Colorimetria do sólido de intercalação HSL/AT e amarelo tartrazina padrão.....	63
Tabela 8 – Variação do Δ dos cupcakes amarelo interno e externo e cupcakes HSL/AT interno e externo nos intervalos 0 e 15 dias de armazenamento.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HSL	Hidroxissal lamelar.
HDL	Hidróxido duplo lamelar.
HNZ	Hidroxinitrato de zinco.
DRX	Difratometria de Raios x.
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier.
TGA	Análise Termogravimétrica.
HSL/VB	Hidroxinitrato de zinco intercalado com corante vermelho <i>bordeaux</i> .
HSL/AB	Hidroxinitrato de zinco intercalado com corante azul brilhante.
HSL/AT	Hidroxinitrato de zinco intercalado com corante amarelo tartrazina.
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária.
IUPAC	União internacional da Química Pura e aplicada.
MgAl/HDL	Hidróxido duplo lamelar de magnésio e alumínio
PVA- Póli	(Álcool Vinílico).
DSSC	Células Solares Sensibilizadas Pelo Corante
NaOH	Hidróxido de sódio
JCPDS	Comitê de Padrões de Difração em Pó (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)
LaMaFI	Laboratório de Materiais e Fenômenos de Interface
LAMAG	Laboratório de Análises Microbiológicas e físico-químicas de alimentos e água
UNILA	Universidade Federal da Integração Latino-Americana
DPM	Desvio Padrão de Média

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	Geral	17
2.1.1	Específico	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	CORANTES	18
3.1.1	Corantes sintéticos artificiais	19
3.1.2	Vermelho bordeaux	20
3.1.3	Amarelo tartrazina	21
3.1.4	Azul brilhante	23
3.2	COMPOSTOS LAMELARES	24
3.2.1	Hidroxissais lamelares (HSLs)	25
3.2.2	Hidroxissais lamelares e corantes	26
3.3	CO-PRECIPITAÇÃO E O PROCESSO DE INTERCALAÇÃO	28
3.4	CUPCAKES	28
4	METODOLOGIA	31
4.1	Síntese do hidroxissal lamelar de zinco intercalado com corantes	31
4.2	Síntese do hidroxinitrato de zinco	31
4.3	Caracterização das amostras	31
4.4	Aplicação dos corantes vermelho <i>bordeaux</i> , amarelo tartrazina e avaliação da estabilidade durante o armazenamento nos cupcakes	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1	Caracterização do corante vermelho <i>bordeaux</i> (HSL/VB)	36
5.2	Caracterização do corante amarelo tartrazina (HSL/AT)	43
5.3	Caracterização do corante azul brilhante (HSL/AB)	51
5.4	Avaliação da cor dos cupcakes	55
6	CONCLUSÃO	64
	REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

A utilização de aditivos químicos em alimentos, como os corantes, causa controvérsias na indústria alimentícia, visto que o uso em alguns alimentos justifica-se apenas por questões de hábitos alimentares. A aparência do alimento é de extrema importância para aceitabilidade, sendo essa a justificativa para o emprego de corantes no mesmo (FREITAS, 2014; PRADO; GODOY, 2004).

Conforme disposto na Lei nº 9782, de 26 janeiro de 1999 (BRASIL, 1999), aditivo alimentar é qualquer ingrediente adicionado intencionalmente ao alimento, sem propósito de nutrir, com o objetivo de modificar as características físicas, químicas ou sensoriais, durante a fabricação, processamento, preparação, tratamento, embalagem, acondicionamento, armazenagem, transporte ou manipulação de um alimento. Dentre os aditivos normalmente utilizados estão os corantes.

Os corantes são adicionados aos alimentos com a finalidade de conferir ou intensificar a cor, sendo classificados em corantes naturais (CN), corante idêntico ao natural (CIN), sintéticos similares ao natural (SSN), sintéticos artificiais (ES) e corantes inorgânicos (CI) (HAMERSKI; REZENDE; SILVA, 2013; TEIXEIRA, 1969).

De acordo com Kunz *et al.* (2002) e Lima (2017), os corantes sintéticos artificiais são classificados em duas partes principais, o grupo crómoforo e a parte responsável pela fixação da cor, classificados como ácidos, básicos, azóicos, reativo entre outro.

A palavra crómoforo tem origem grega, com o sentido “conduz cor”, sendo eles os agentes que absorvem radiação eletromagnética na região do ultravioleta e do visível.” O grupo cromóforo é utilizado atualmente na síntese do corante. Entretanto, o grupo mais representativo e aplicado são os corantes azóicos, caracterizado por apresentar dupla ligação entre dois nitrogênios (-N=N-) ligado ao anel aromático (CONSTANT; STRINGHETA; SANDI, 2002; KUNZ *et al.*, 2002; LIMA, 2017).

A maioria dos corantes sintéticos é instável a diversos fatores como aquecimento e luz. Dessa forma, o tempo de vida de útil de um produto pode ser alterado devido à perda de algumas características organolépticas, influenciando no produto final (OSTROSKI; BARICCATTI; LINDINO, 2005). Os corantes sintéticos artificiais tornam-se uma alternativa atraente, visto que apresentam maior estabilidade e menor custo quando comparados aos corantes naturais, obtidos de plantas, animais,

frutas e vegetais (GAWAI; MUDGAL; PRAJAPATI, 2017; PRADO; GODOY, 2004).

Portanto, visando melhorar a estabilidade e resistência dos corantes sintéticos a diversos fatores físico-químicos, evitando a perda de características no produto final, como a cor devido ao aquecimento, a proposta deste trabalho é utilizar matrizes inorgânicas, denominadas compostos lamelares, para intercalação dos corantes e, posteriormente, aplicação em cupcakes.

Os compostos lamelares são assim denominados devido às suas unidades estruturais, chamadas lamelas, nas quais contém ligações covalentes ao longo dos eixos cristalográficos da lamela e se empilham ao longo da direção basal. As lamelas neutras são unidas entre si por interações fracas tipo Van der Waals(dipolo-dipolo, dipolo induzido e ligação de hidrogênio).

Dentro das várias classes dos compostos lamelares estão os hidroxissais simples lamelares (HSLs) (LERF, 2004).

O HSL é um trocador aniônico. Sua estrutura deriva-se da brucita, a qual pertence ao grupo hidróxidos simples (RADHA; KAMATH; SUBBANNA, 2003; RAMESH, RAJAMATHI KAMATH, 2003), cuja a fórmula genérica é descrita como $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{n-})_{x/n}.yH_2O$, onde M^{2+} é um cátion metálico divalente (por exemplo, Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Co^{2+}) e A^{n-} o ânion hidratado, intercalado entre as lamelas (GUIMARÃES et al., 2000; WYPYCH et al., 2003; CURSINO, 2014).

Com essas características, os compostos lamelares são capazes de intercalar uma grande variedade de moléculas orgânicas e inorgânicas, neutras ou iônicas entre as lamelas (NEWMAN; JONES, 1999).

Visando maior estabilidade e resistência a degradação, o objetivo no final do processo foi a intercalação dos corantes amarelo tartrazina, vermelho *bordeaux* e azul brilhante em hidroxissais simples lamelares (HSLs) e, posteriormente, seu emprego em formulações de cupcakes.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Obter compostos multifuncionais por meio da intercalação de corantes alimentícios em hidroxissais lamelares de zinco com estudo da aplicação em cupcakes.

2.1.1 Objetivos específicos

- Sintetizar pelo método de co-precipitação o hidroxissal de zinco intercalado com os corantes Vermelho *Bordeaux* (HSL/VB), Azul Brillhante (HSL/ AB) e Amarelo Tartrazina (HSL/AT).
- Caracterizar os compostos de intercalação utilizando técnicas de difratometria de Raios X (DRX), Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR) e Análise Termogravimétrica (TGA/DSC).
- Realizar a aplicação dos compostos de intercalação em cupcakes, avaliando e comparando a cor por meio de um colorímetro, durante o processo e ao longo de sua vida útil.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CORANTES

São produzidos, mundialmente, aproximadamente 100.000 toneladas/ano de 10.000 diferentes tipos de corantes e pigmentos fazendo parte dos processos industriais das mais diversas áreas (FREITAS, 2014).

Conforme a Resolução- CNNPA N° 44, de 1977, publicada pela ANVISA, considera-se corante, a substância ou mistura de substâncias que possuem propriedades de conferir ou intensificar a cor do alimento e bebida. Embora o consumo dos alimentos devesse depender principalmente do valor nutricional, a sua cor, aroma e textura são fatores essenciais para aceitação do produto pelo consumidor (BRASIL, 1977).

Dentre esses fatores, a cor é a primeira qualidade sensorial pela qual o alimento é julgado e, portanto, amplamente utilizado pela indústria alimentícia. Do ponto de vista nutricional, os corantes são exclusivamente estéticos, não sendo necessário o seu uso, visto que, sua função é apenas colorir o alimento para parecer semelhante ao natural e tornando mais atrativo ao consumidor (ANTONIO, 2014).

Grande parte dos corantes são encontrados em produtos industrializados como: gelatinas, goma de mascar, bebidas, sorvetes, entre outros. De acordo com a Resolução - CNNPA N° 44, de 1977, publicada pela ANVISA, os corantes são classificados em:

- Corante orgânico natural: obtido a partir de vegetal, ou, eventualmente, de animal, cujo princípio corante tenha sido isolado com o emprego de processo tecnológico adequado;
- Corante orgânico sintético: obtido por síntese orgânica mediante o emprego de processo tecnológico adequado;
- Corante artificial: corante orgânico sintético, logo, não pode ser encontrado em produtos natural;
- Corante orgânico sintético idêntico ao natural: corante orgânico sintético cuja estrutura química é a mesma do princípio ativo isolado de corante orgânico natural;
- Corante inorgânico: obtido a partir de substâncias minerais e submetido a processos de elaboração e purificação adequados ao seu emprego em alimento;
- Caramelo: corante natural obtido pelo aquecimento de açúcares à temperatura superior ao ponto de fusão;
- Caramelo (processo amônia): é o corante orgânico sintético idêntico ao natural obtido pelo processo amônia, cujo teor de 4-metil-imidazol não exceda, no mesmo, a 200mg/kg (duzentos miligramas por quilo).

Segundo Oliveira. (2019) e Ostroski et al. (2005), os corantes sintéticos artificiais apresentam maiores vantagens comparados aos corantes naturais. Os sintéticos apresentam maior estabilidade, consistência e durabilidade, cor mais intensa e custo baixo. Os corantes naturais são sensíveis à luz, calor, oxigênio, entre

outros fatores, conseqüentemente, são mais instáveis e de maior custo.

3.1.2 Corantes sintéticos artificiais

Até o século XIX, os corantes eram de origem animal, sendo obtidos por meio da sua extração de insetos, moluscos, vegetais e minerais. Muitos corantes naturais são empregados até hoje, por exemplo, o indigo, extraído das plantas *Isatis tinctoria* e *indigofera tinctoria*. Esses pigmentos apresentam cores pouco persistentes e instabilidade quando exposto a luz e aquecimento. O emprego dos corantes sintéticos teve início em 1856, quando o químico inglês William H. Perkin sintetizou a Mauveína, considerada, então, como o primeiro corante sintético produzido (GARCIA, 2020; RIBAS, 2016)

Os corantes artificiais são uma classe de aditivos sem valor nutritivo, introduzido ao alimento com a finalidade de intensificar a sua cor, tornando-o mais atrativo. Em relação a riscos à saúde, os corantes artificiais não são indicados devido a toxicidade presente em muitos deles, que possuem, por exemplo, potenciais mutagênicos e carcinogênicos, justificando seu uso, quase que exclusivamente ao ponto de vista comercial e tecnológico (FREITAS, 2014). Entretanto, os corantes sintéticos são largamente aplicados aos alimentos e bebidas devido a grande importância de aceitação pelo consumidor (PRADO; GODOY, 2004), além de possuir maior fixação que os naturais, o que propicia cores mais fortes, maior estabilidade e menor custo (FREITAS, 2014).

Os corantes sintéticos utilizados, atualmente, são classificados nos componentes do grupo cromóforo (classificado como azo, nitro entre outros), responsável pela cor, sendo eles os principais agentes que absorvem radiação eletromagnética na região do ultravioleta e do visível, e o grupo funcional, que está diretamente ligado a fixação, classificado como ácidos, básicos, azóicos, reativos, diretos, dispersos, pré-metalizados, e a cuba (FREITAS, 2014; GARCIA, 2020; RODAK; PAULISTA, 2017).

O grupo cromóforo de maior destaque são os azocorantes. São caracterizados pela presença de uma ou mais ligações azo (-N=N-) ligadas ao anel aromático, podendo conter um ou três grupo sulfônicos. Atualmente, os corantes azóicos são considerados uma classe química de grande importância, representando cerca de

60% do corante utilizado na indústria (FREITAS, 2014; PAULISTA; RODAK, 2017).

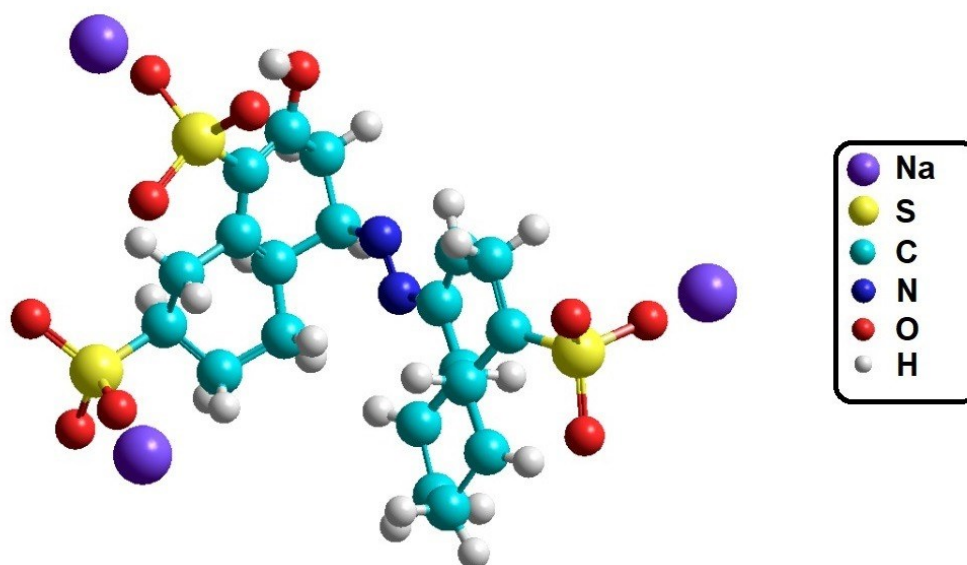
De acordo com a estrutura química, os corantes sintéticos são classificados em duas categorias: grupo Azo e grupo Nonazo. O grupo azo é representado pela dupla ligação entre dois nitrogênio (-N=N-), ligado ao átomo de carbono de hibridização sp^2 . Enquanto o grupo nonazo, é constituído por anéis aromáticos, que não são unidos por ligações nitrogenadas, destacando-se os corantes azul brilhante e o corante eritrosina. O grupo azo, normalmente está ligado ao anel benzênico e naftaleno, no entanto, também pode estar ligado aos grupos heterocíclicos aromáticos ou alifáticos, sendo sua estrutura geral representada por $Ar-N=N-R$, onde R representa o grupo arilo, heteroalilo ou $-CH=C(OH)$ e Ar representa o anel aromático (LEAL, 2011; FREITAS, 2014).

3.1.3 Vermelho *Bordeaux*

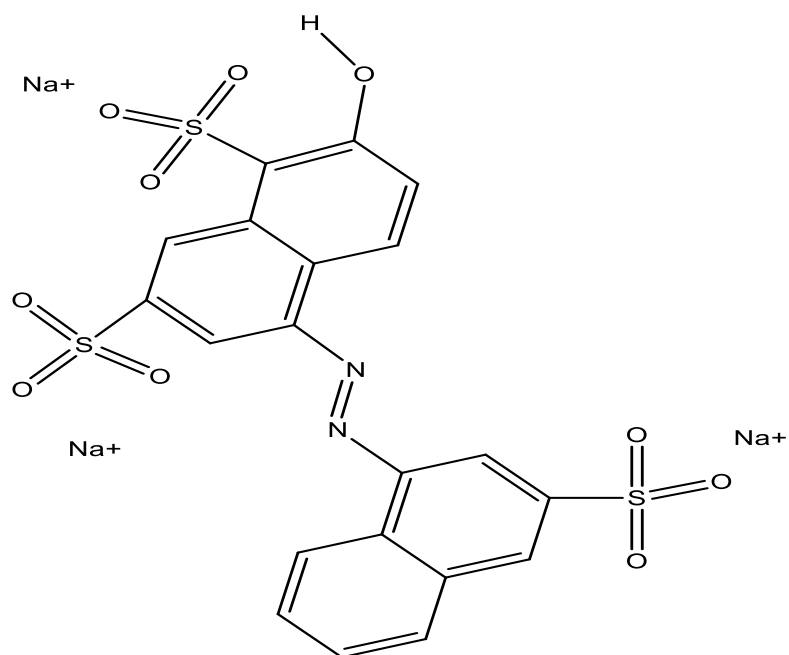
O corante vermelho *bordeaux* (Figura 1) é composto por uma mistura dos corantes amaranto (95%) e azul brilhante (5%), sendo sintetizado a partir da tinta do alcatrão de carvão. É utilizado na indústria alimentícia por apresentar boa estabilidade ao calor, luz e acidez, mas não resiste na presença de agentes redutores, como o ácido ascórbico e dióxido de enxofre. É utilizado em bebidas, sorvetes, misturas para bolo, sopas, cereais, molhos para saladas, gomas de mascar, chocolate, café e geleias (CAMPOS, 2014; CÂMARA, 2017; SILVA, et al., 2008). De acordo com Prado e Godoy (2003), existem diferentes opiniões quanto à inocuidade do potencial carcinogênico do corante vermelho *bordeaux*. Em alguns países, a adição desse corante é proibido por medidas de segurança, como é o caso dos Estados Unidos e Japão, em que a proibição existe desde 1976, causada por um estudo feito naquela época, no qual efeitos toxicológicos elevados foram observados. Outros países como o Canadá, a União Europeia e o Brasil permitem a adição desse corantes no alimento, desde que, obedeçam os percentuais estabelecidos pela ANVISA.

Figura 1 - Estrutura corante vermelho bordeaux: (a) Programa hyperChem; (b) Programa ChemDraw

a)



b)



Fonte: Autoria própria (2022)

3.1.4 Amarelo Tartrazina

Deriva-se da tinta de alcatrão de carvão, usado em laticínios, licores, fermentados, produtos de cereais, frutas e iogurtes. O corante sintético amarelo tartrazina, com nomenclatura oficial (IUPAC) de sal trissódico 5-hidroxi-1-

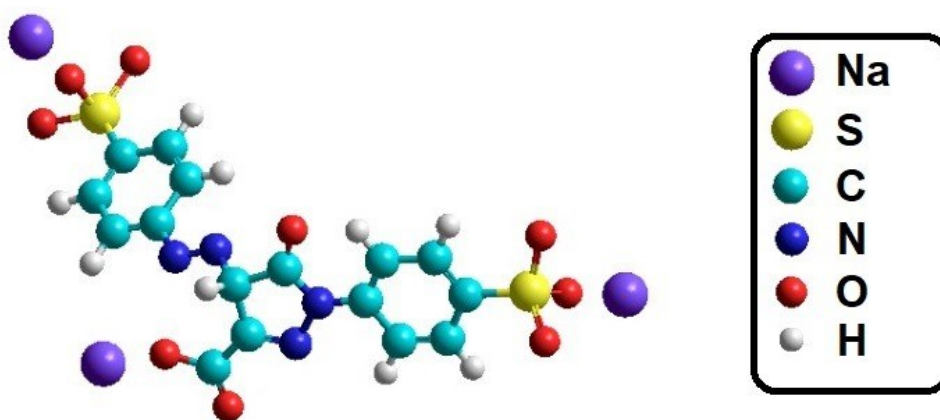
(sulfonatofenil)-4-(4-sulfonato-fenilazo)-H-pirazol-3-carboxilato (Figura 2), pertence ao grupo funcional dos azo-corantes. É utilizado na indústria alimentícia por apresentar boa estabilidade à luz e calor, sendo seu uso permitido somente no Brasil, Estados Unidos e na Inglaterra (COSMOQUÍMICA INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA, 2009; PRADO; GODOY, 2003).

De acordo com Moutinho *et al.* (2007), o amarelo tartrazina tem sido aplicado como aditivo alimentar mais frequente, sendo responsável por reações alérgicas como asma, urticárias, púrpura e eczema. Cerca de 10 mil pessoas apresentaram reações a esse corante (PRADO; GODOY, 2003)

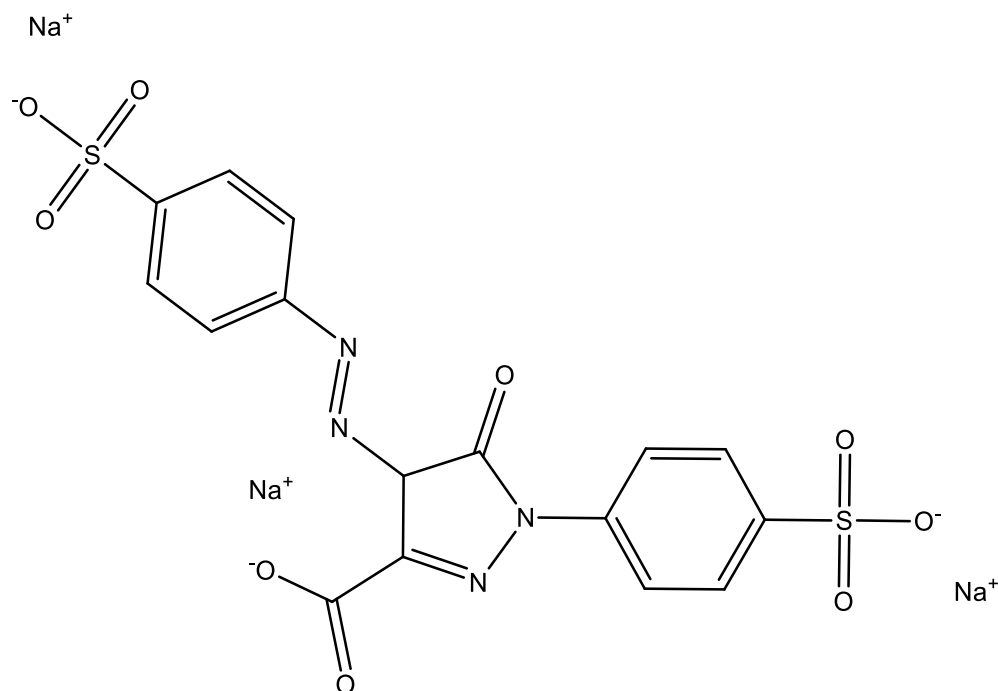
O autor ainda afirma que o corante amarelo tartrazina tem sido alvo de estudos toxicológicos por produzir uma amina aromática e ácido sulfanílico após ser metabolizado pelo organismo.

Figura 2 - Estrutura corante amarelo tartrazina: (a) Programa hyperChem; (b) Programa ChemDraw

a)



b)



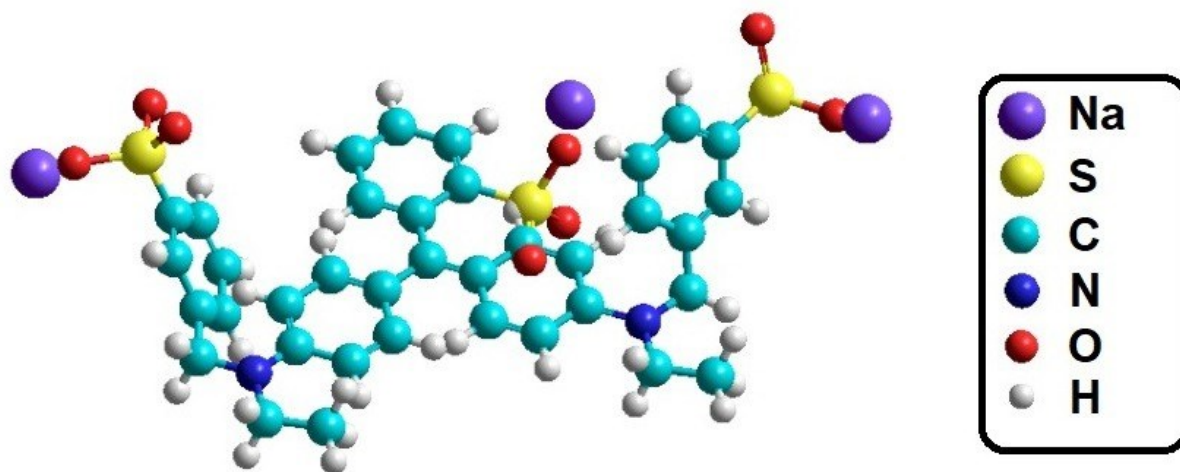
Fonte: A autoria própria (2022).

3.1.5 Azul Brilhante

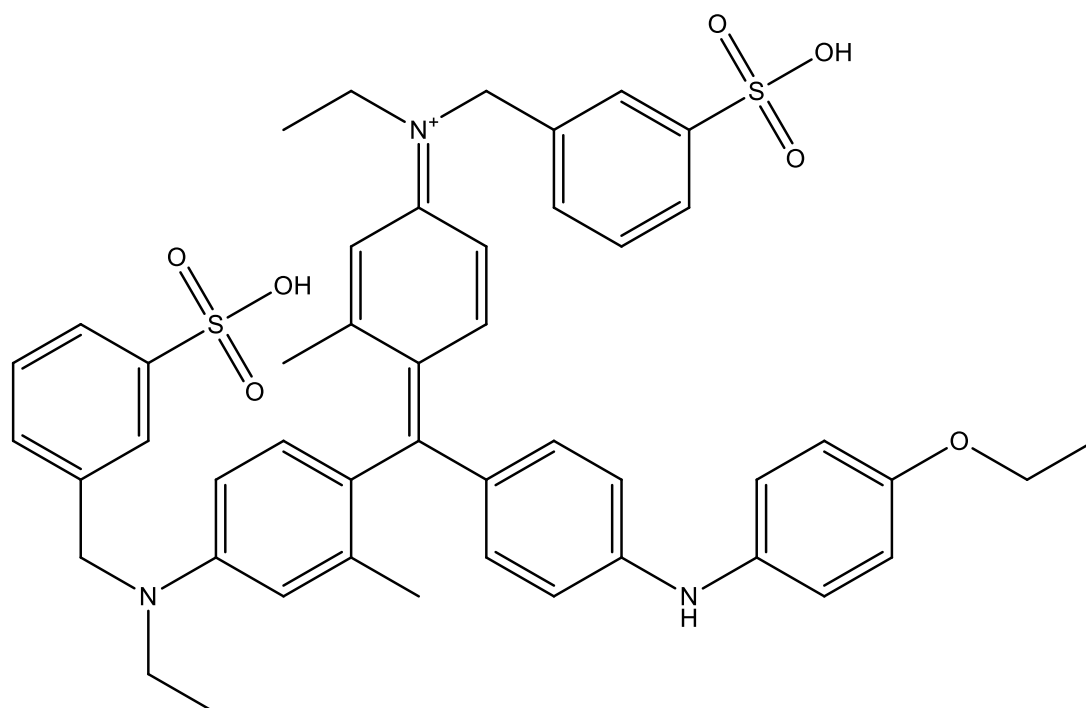
De acordo com Oliveira et al., (2010); Pereira et al. (2020) e Prado e Godoy, (2003), o corante azul brilhante (Figura 3), com fórmula química $C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9S_3$, é sintetizado a partir da tinta do alcatrão de carvão.

O corante azul brilhante é utilizado no setor alimentício, por apresentar estabilidade a luz e calor, aplicado geralmente em cereias, balas, laticínios, queijos e gelatinas. O consumo desse corante é permitido nos Estados Unidos, Canadá, União Europeia e Brasil, desde que não ultrapasse concentrações de 30mg/100g no alimento. Na Alemanha, Áustria, França, Bélgica, Noruega, Suécia, seu uso é restrito devido aos efeitos adversos como: irritações cutâneas, constrição brônquica e a capacidade de causar hiperatividade em crianças (OLIVEIRA *et al.*, 2010; DE SÁ, *et al.*, 2020; PRADO; GODOY, 2003).

Figura 3 - Estrutura corante azul brilhante: (a) Programa hyperChem; (b) Programa ChemDraw



b)



Fonte: Autoria própria (2022)

3.2 COMPOSTOS LAMELARES

Os compostos lamelares são uma classe de compostos cristalinos construídos por lamelas, que interagem por forças fracas do tipo Van der Waals ou por interações

eletrostáticas entre íons interlamelares (MARANGONI et al., 2009).

No caso das lamelas neutras, elas são unidas por interações fracas do tipo van der Waals, enquanto que lamelas carregadas estão unidas por forças eletrostáticas (LERF, 2004). Os compostos lamelares são capazes de intercalar moléculas inorgânicas ou orgânicas de características neutras ou iônicas entre as lamelas (NEWMAN; JONES, 1999).

Dentre essa classe de compostos lamelares, estão os hidróxidos lamelares, sendo, os hidroxissais duplos lamelares (HDLs) e hidroxissais simples lamelares (HSLs), HDLs e HSLs, respectivamente, os principais tipos. Embora existam menos publicações abordando os HSLs em comparação aos HDLs, os HSLs são alvo de diversos trabalhos relacionados à síntese, caracterização, estabilidade térmica, dentre outros.

3.2.1 Hidroxissais lamelares (HSLs)

Os HSL são classificados como trocadores aniônicos. Sua estrutura deriva-se da brucita, a qual pertence ao grupo dos hidróxidos simples.

Os hidroxissais lamelares são estruturalmente semelhante aos HDL's, no entanto, a capacidade de troca iônica destes compostos provém de outra natureza, sendo essa natureza lamelas carregadas positivamente ou trocadores ânionicos no caso das lamelas de HDLs ocorre uma substituição de cátions metálicos divalente (M^{2+}) para cátions trivalente (M^{3+}), gerando assim excesso de carga nas lamelas sendo compensadas pela presença de ânions hidratados interlamelares (MARANGONI et al., 2009; CURSINO, 2014)

Já para as lamelas de HSLs é formada quando uma fração dos sítios correspondentes às hidroxilas é ocupada por outros ânions ou por moléculas de água, exigindo a presença de contra íons na segunda esfera de coordenação para estabilizar a carga das lamelas que aloca os cátions, descrito pela fórmula genérica $M^{2+}(OH)_2 \cdot x(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$, onde M^{2+} é um cátion metálico divalente (por exemplo, Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Co^{2+}) e A^{n-} o ânion hidratado, intercalado entre as lamelas (GUIMARÃES et al., 2000; WYPYCH et al., 2003; CURSINO, 2014).

De acordo com Marangoni et al., (2009), os hidroxissais lamelares tem como principais exemplos a hidrozincita ($Zn_5(OH)_6 (CO_3)_2$) e o hidroxinitrato de zinco

$(\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$.

Na Figura 4, é apresentada a estrutura do hidroxissal lamelar de zinco formado por zínco octaédrico e tetraédrico ligados a hidroxilas intercaladas com um ânion, sendo neste caso o nitrato sendo neste caso o nitrato (ARIZAGA; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2007).

Figura 4 - Esquema de um hidroxissal lamelar: (a) Visão Lateral; (b) Visão superior da lamela.



Fonte: Adaptado de Arizaga; Satyanarayana; Wypych (2007)

Com essas características estruturais, uma variedade de ânions podem ser intercalado entre as lamelas HSLs, desde estruturas simples até as mais complexas.(HWANG; HAN; CHOY, 2001)

3.2.2 Hidroxissais lamelares e corantes

Uma alternativa para melhorar a estabilidade e resistência a degradação dos corantes a diversos fatores físico-químicos, evitando a perda de características, como a cor, é utilizar os compostos lamelares como retrato por Da Silva et al. (2012), no qual utilizaram matrizes de HSL para intercalar corantes aniônicos, nomeados de alaranjado de metila, para aumentar as propriedades mecânicas dos filmes compostos de poli (alcool vínicico) (PVA).

Uma vantagem de utilizar as matrizes inorgânicas de hidroxissais lamelares é pelo custo baixo, uma vez que são basicamente compostas de zinco e hidroxilas. Além disso, deve-se levar em consideração sua capacidade de intercalar moléculas

orgânicas de diversos tipos (CURSINO; GARDOLINSKI; WYPYCH, 2010).

Gu *et al* (2019), observaram que ao intercalar os corantes orgânicos em hidróxidos de terras raras, pelo método de troca iônica a estabilidade térmica das moléculas orgânicas aumentou após a intercalação.

Fasolini *et al.* (2021), intercalou o corante eritrosina em uma matriz ZnAl/HDL, na qual foi preparada pelo método de co-precipitação e, posteriormente, aplicado como material de fotoanodo. Os autores obtiveram resultados satisfatórios como aumento na estabilidade térmica e a eficiência das células solares sensibilizadas pelo corante (DSSC). Além disso, a interação do corante eritrosina com a matriz de HDL permitiu a redução e recombinação de carga, aumentando a eficiência do DDSC.

Samuei *et al.* (2020) intercalaram o corante laranja G, em uma matriz de Mg-Al/HDL pelo método de co-precipitação. Em seguida utilizaram um *software* para avaliar a concordância entre os padrões calculados e medidos pelo DRX. Os resultados obtidos indicaram que o corante laranja G intercalado na matriz de Mg-Al/HDL obteve maior fotoestabilidade, comparado com o corante padrão e os resultados obtidos por meio do *software* indicaram que as moléculas do corante têm formas verticais na matriz do HDL, observando assim, uma melhora na estabilidade térmica e fotofísicas do corante laranja G.

Além da intercalação de corantes nas matrizes inorgânicas, também relatam a eficiência de adsorção de corantes em de soluções aquosas. EL-Abboubi *et al.* (2020) intercalaram dodecilsulfato e carbonato em uma matriz MgAl/HDL que, posteriormente, foram utilizadas para a adsorção do corante alaranjado de metila de uma solução aquosa. Os autores relatam que a adsorção do corante na matriz de MgAl/HDL intercalada com carbonato não foi tão eficiente quanto o do compostos intercalado com dodecilsulfato, visto que, o pH do meio interfere diretamente na estabilidade do composto final. Com base nos resultados obtidos, s autores sugerem o uso de HDLs orgânicos (intercalado com dodecilsulfato), sendo este um material mais eficaz para a adsorção de corantes azo em soluções aquosas.

Uma outra técnica muito utilizada para melhorar a estabilidade e resistência a degradação dos corantes é a microencapsulação. Ribeiro e Veloso (2021), observaram em algumas revisões de literatura, aumento na estabilidade térmica, além da liberação lenta de corantes alimentares quando a técnica de microencapsulação é utilizada.

Laczkowski, *et al.* (2013), microencapsularam o corante natural curcumina com

maltodextrina DE 20 na proporção de 1:20. Os produtos obtidos apresentaram maior estabilidade e solubilidade quando expostos a luz e a várias faixas de pH, sendo esse comparativo feito com a curcumina não microencapsulada.

3.3 CO-PRECIPITAÇÃO E O PROCESSO DE INTERCALAÇÃO

Um método muito utilizado para a obtenção de compostos intercalados é a co-precipitação química a pH controlado. Este método geralmente apresenta bons resultados, possibilita hidróxidos lamelares com uma boa organização estrutural e fase pura, sendo essa de custo baixo e simples, podendo-se controlar os tamanhos das partículas e crescimento durante o processo da síntese.

O método consiste em adicionar sobre a solução contendo o sal dos cátions metálicos que formará o composto lamelar, uma solução contendo o ânion de interesse (GHARIBSHAHIAN; TAFERSHI; FAZLI, 2018; MARANGONI *et al.* 2009). Durante a síntese adiciona-se uma solução básica de hidróxido de sódio, para manter o pH constante, considerado ideal para a síntese a temperatura ambiente. Os sólidos obtidos permanecem sob agitação constante por 24 horas e, em seguida, são centrifugados para a separação de fases e lavados até a remoção da água residual (GHARIBSHAHIAN; TAFERSHI; FAZLI, 2018).

O composto lamelar é formado na presença do ânion de interesse em excesso em relação a capacidade de troca aniônica, o que favorece a intercalação de moléculas grandes entre as lamelas (CHAKRABORTY; KOLE; KUMBHAKAR, 2012; MARANGONI *et al.*, 2009; YOU; VANCE, 2002; NEWMAN; JONES, 1999)

3.4 CUPCAKES

Os cupcakes são alimentos de porção individual, caracterizados por um bolo de pequeno porte com uma cobertura doce característica. A comercialização iniciou-se no ano de 1996 nas cidades de Los Angeles e Nova York, mas somente em 2006 o produto chegou ao Brasil, inicialmente como brindes de eventos. Devido ao baixo custo de produção existe a possibilidade de explorar os cupcakes comercialmente, melhorando suas características de ordem nutricional e sensorial (CARVALHO *et al.*

2016; VIOLA, 2015).

De acordo com Matsakidou; Blekas e Paraskevopoulou (2010) os cupcakes, assim como os bolos e biscoitos, são os produtos panificados mais consumidos no mundo, por distintas faixas etárias e classes sociais, sendo reconhecidos pelos consumidores como um produto bem aceito e com características sensoriais particulares. Os principais ingredientes utilizados na produção de bolos e cupcakes são a gordura, açúcar, ovos e farinha. Cada ingrediente desempenha um papel importante na estrutura e qualidade do produto, sendo considerado um alimento de fácil preparo (MATSAKIDOU; BLEKAS; PARASKEVOPOULOU, 2010). Apesar de não ser um alimento essencial, esse produto apresenta boa aceitabilidade entre crianças em fase escolar, fato correlacionado a preferência das crianças pelo sabor doce, e também a incorporação de outros ingredientes variados potencializando o consumo de outras fontes de nutrientes. (SILVA, 2020, VIEIRA *et al.*, 2017).

Devido as mudanças nos hábitos alimentares, a busca por alimentos práticos no consumo e disponíveis em pequenas porções vem crescendo, estimulando as indústrias alimentícias a aderirem a tendência “smallfoods”, que corrobora com a diversidade na oferta de alimentos (MORAIS *et al.*, 2018). Diante do cenário de consumo e novas tendências, a possibilidade da oferta de cupcakes variados em aspectos sensoriais como aroma, sabor e cor são atrativas aos consumidores, justificando o desenvolvimento de ingredientes e processos que possam atender a expectativa do público mais exigentes.

A aparência e cor dos alimentos é uma das características sensoriais que mais impacta na aceitação de um alimento, pois elas representam o primeiro contato com o consumidor no intuito de causar uma intenção no consumo (SILVA-BUZANELLO *et al.*, 2017). Parâmetros de cor em alimentos podem ser avaliados sensorialmente ou instrumentalmente. No caso da avaliação instrumental são utilizados colorímetros que fornecem medidas padronizadas dentro de um sistema de cor, a citar o CIELAB atualmente o mais popular dos espaços de cor uniforme para avaliar as cores. Nesse sistema estão incluídos os parâmetros de cor luminosidade (L^*), componente verde-vermelho (a^*) e componente azul-amarelo (b^*). O parâmetro L^* varia de 0 a 100, considerando que o 0 representa a cor preta e o 100 representa a cor branca, logo quanto maior o valor de L^* maior a luminosidade da amostra. O parâmetro a^* pode variar de valores negativos a valores positivos; quanto maior o valor negativo, a amostra apresenta tonalidade esverdeada e, quanto maior o valor positivo, a amostra

apresenta tonalidade mais avermelhada. O parâmetro b^* , assim como o a^* , varia de valores negativos a valores positivos; entretanto, quanto maior o valor negativo, maior a tonalidade azul, quanto maior o valor positivo, maior será a tonalidade amarela (MINOLTA, 1998).

METODOLOGIA

Para a realização das sínteses os reagentes utilizados foram: vermelho *bordeaux* (CONDITEC), amarelo tartrazina (SENSIENT), azul brilhante (SENSIENT), nitrato de zinco hexaidratado (Dinâmica –PA, 96%) , hidróxido de sódio (Dinâmica – PA, 98%). Todos os reagentes químicos utilizados apresentaram grau analítico e foram utilizados sem etapas adicionais de tratamento e purificação.

Para as sínteses de intercalação dos corantes utilizou-se o método de coprecipitação, descrita por Marangoni *et al.*, (2009). Todas as sínteses foram desenvolvidas no Laboratório de Materiais e fenômenos de Interface (LAMAFI), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, campus Medianeira, Paraná, Brasil.

As análises de caracterização dos materiais obtidos foram realizadas em laboratórios da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), campus Medianeira e Londrina, Paraná e laboratórios parceiros da universidade, como Universidade Federal da Integração Latino Americana-UNILA.

4.1 Síntese do hidroxissal lamelar de zinco intercalado com corantes

Preparou-se 100 mL das soluções aquosas contendo os corantes amarelo tartrazina, azul brilhante e vermeho *bordeaux* (Tabela 1). Posteriormente foi adicionado 100 mL contendo $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Tabela 1), nas soluções que encontrou-se sob agitação.

Por meio da agitação lenta das soluções $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e simultânea adição de NaOH $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ nas soluções, contendo o sal dos corantes, o pH do mesmo, foi ajustado (Tabela 1), sob agitação constante por 24 horas em temperatura ambiente. Utilizou-se excesso de 4 vezes de corante, em relação a capacidade de troca iônica do HSL, a fim de tentar obter-se a máxima intercalação (ZANOTELLI, 2019).

Os sólidos obtidos foram lavados com água destilada posteriormente centrifugado a 5000 rpm, por 7 min, sendo esse processo repetido até a água residual apresentar-se incolor. Posteriormente, os sólidos foram secos em estufa convencional em temperatura $60 \text{ }^\circ\text{C}$, macerados e guardados em recipientes adequado.

Tabela 1 – Quantidade de reagentes utilizados na sínteses HSL_s e pH

Corantes	Quantidade (mol)	Zn(NO₃)₂.6H₂O (mol)	pH
Amarelo tartrazina	0,0244	4,53	6,98
Azul brilhante	0,003	1,40	6,98
Vermelho <i>bordeaux</i>	0,00496	1,84	7,05

Fonte: Autoria própria (2022)

4.2 Síntese do hidroxinitrato de zinco

O hidroxinitrato de zinco (denominado HNZ) foi obtido por precipitação alcalina. Preparou-se uma solução de Zn(NO₃)₂.6H₂O e adicionado à solução de NaOH 1 mol. L⁻¹, o pH do mesmo, é ajustado aproximadamente a 7, sob agitação constante por 24 horas em temperatura ambiente. Posteriormente, o sólido foi lavado com água destilada, centrifugado a 5000 rpm e seco em estufa convencional em temperatura a 60 °C, macerado e guardado em recipiente adequado

4.3 Caracterização das amostras

O hidroxinitrato de zinco intercalado com amarelo tartrazina (HSL/AT), o corante amarelo tartrazina, o hidroxinitrato de zinco intercalado com azul brilhante (HSL/AB) e o corante azul brilhante puro, foram caracterizado por difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro da marca Bruker, modelo D₂ PHASER com fonte de radiação de CuK α =1,5418 Å, corrente de 10 mA e tensão de 30 kV. As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário UTFPR Londrina. Já o hidroxinitrato de zinco intercalado com vermelho bordeaux (HSL/VB) e o corante vermelho *bordeuax* puro, foram caracterizado por difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro da marca Empeyrean com fonte de radiação de CuK α =1,5418 Å, a 30 mA e 40 kV. As análises foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Ciências Físicas na Universidade Federal da Integração Latino-Americana de Foz do Iguaçu- UNILA.

As medidas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no equipamento da marca da marca PerkinElmer, Modelo *Spectrum 100s Spectrometer* com acessório de refletância total atenuada (ATR) empregando um selenato de zinco (ZnSe), com acumulação de 4 varreduras na faixa

dos 4000 aos 600 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

As medidas de TGA/DSC foram realizadas em um equipamento da marca PerkinElmer, Modelo: STA 6000 Thermal-Analyzer, usando cadinhos de Al_2O_3 de 150 μL , fluxo de oxigênio de 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, velocidade de aquecimento de 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e medida entre 40 e 900 $^\circ\text{C}$.

4.4 Aplicação dos corantes vermelho *bordeaux*, amarelo tartrazina e avaliação da estabilidade durante o armazenamento dos cupcakes

Os compostos de intercalação HSL/AT, HSL/VB e seus respectivos precursores amarelo tartrazina e vermelho *bordeaux* foram aplicados, e posteriormente, estudados quanto ao seu comportamento em relação a estabilidade de cor em cupcakes. Primeiramente foram elaboradas 4 massas para cada corante, todos os ingredientes utilizados para a elaboração estão descrito na Tabela 2.

Tabela 2 - Quantidade e ingredientes utilizados para a elaboração dos cupcakes

Ingredientes	Massa 1 (g)	Massa 2 (g) (mL)	Massa 3 (g)	Massa 4 (g)
Açúcar	160g	160g	160g	160g
Leite 20%	20g leite em pó 100 mL de água	20g leite em pó 100mL de água	20g leite em pó 100mL de água	20g leite em pó 100mL de água
Fermento Químico	15g	15g	15g	15g
Corante amarelo tartrazina	0,12g	-	-	-
Corante vermelho <i>bordeaux</i>	-	0,12g	-	-
HSL/AT	-	-	0,35g	-
HSL/VB	-	-	-	0,80g
Farinha	160g	160g	160g	160g
Margarina	15g	15g	15g	15g

Fonte: Autoria própria (2022).

As proporções adicionadas dos compostos de intercalação HSL/AT, HSL/VB as formulações de cupcakes foram 0,35 g (HSL/AT) e 0,80 g (HSL/VB) obtidos por meio de calculos estequiométrico.

Para o preparo dos cupcakes, todos os ingredientes descrito na Tabela 2 foram homogeneizados no liquidificador por 5 min. Antes da adição à massa 3 e 4 (Tabela 2), os compostos de intercalação HSL/AT e HSL/VB foram adicionados no leite (20% da formulação) e submetidos à um tratamento com ultrassom, com auxílio de *ultrasonic processor* Viera Cell (Sonics, VC-505, Newtown, Estados Unidos) a frequência de 60 KHz, 100% de amplitude por 15 min com a finalidade de desagregar o pigmento intercalado (ONGARATTO *et al.*, 2021)

Devido a sua alta solubidade em água, os corantes amarelo tartrazina e vermelho *bordeaux* não foram necessários subeter ao tratamento no ultrassom. As 4 formulações de cupcakes foram realizadas no mesmo dia. Duas amostras apresentaram coloração vermelha e duas coloração amarela devido a adição dos corantes conforme descrito:

- Cupcake VB: amostra adicionada do corante vermelho *bordeaux* padrão.
- Cupcake HSL/VB: amostra adicionada do corante vermelho *bordeaux* intercalado.
- Cupcake AT: amostra adicionada do corante amarelo tartrazina *bordeaux* padrão.
- Cupcake HSL/AT: amostra adicionada do corante amarelo tartrazina *bordeaux* padrão.

Após a obtenção das massas com os corantes amarelo tartrazina, vermelho *bordeaux* e os compostos intercalados HSL/AT e HSL/VB, levou-se ao forno pré-aquecido a 150 °C por 15 min. Posteriormente, os cupcakes foram armazenados em saco de polietileno a temperatura de 22 °C no Laboratório de Análises Microbiológicas e físico-químicas de alimentos e água (LAMAG) com temperatura controlada por ar condicionado durante 15 dias. Em intervalos predefinidos nos pré-testes, de 5 dias, as amostras foram analisadas para os parâmetros de cor L*, a* e b*.

Para a avaliação da cor utilizou-se o sistema CIELAB procedendo as leituras com o colorímetro CR 410 (Konica Minolta, Osaka, Japão) calibrado com um iluminante padrão D65 e ângulo de 10°. Foram obtidos os valores L* (luminosidade, 100 = branco, 0 = preto), a* (componente verde-vermelho; +, vermelho; - verde) e b* (componente azul-amarelo; +, amarelo; -, azul). As leituras foram realizadas na porção externa na superfície superior dos cupcakes, e na porção interna após os cupcakes serem cortados de modo latitudinal instantes antes da leitura. Foram realizadas 10 leituras externas e 10 internas em cada amostra. Os resultados obtidos foram

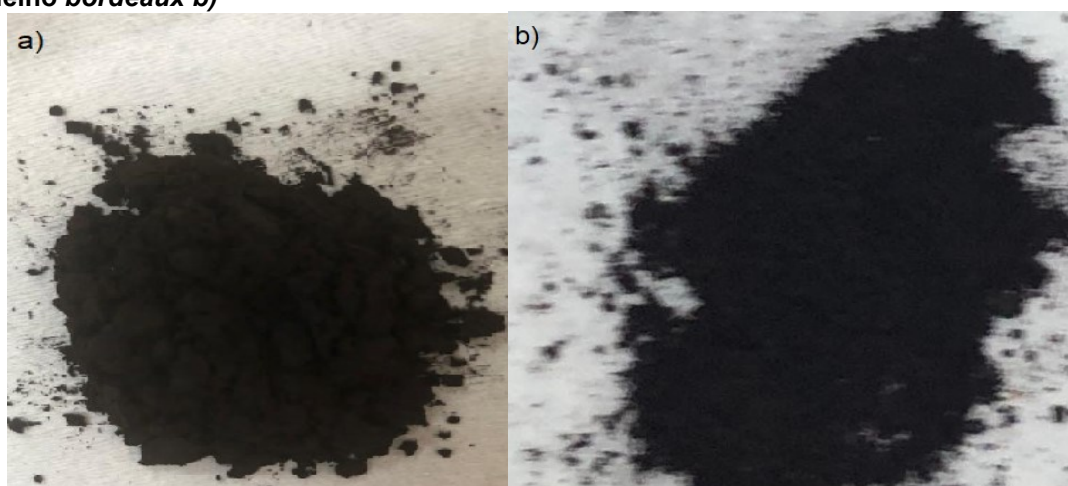
expresso como média \pm desvio padrão da média (DPM).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do corante vermelho *bordeaux* (HSL/VB)

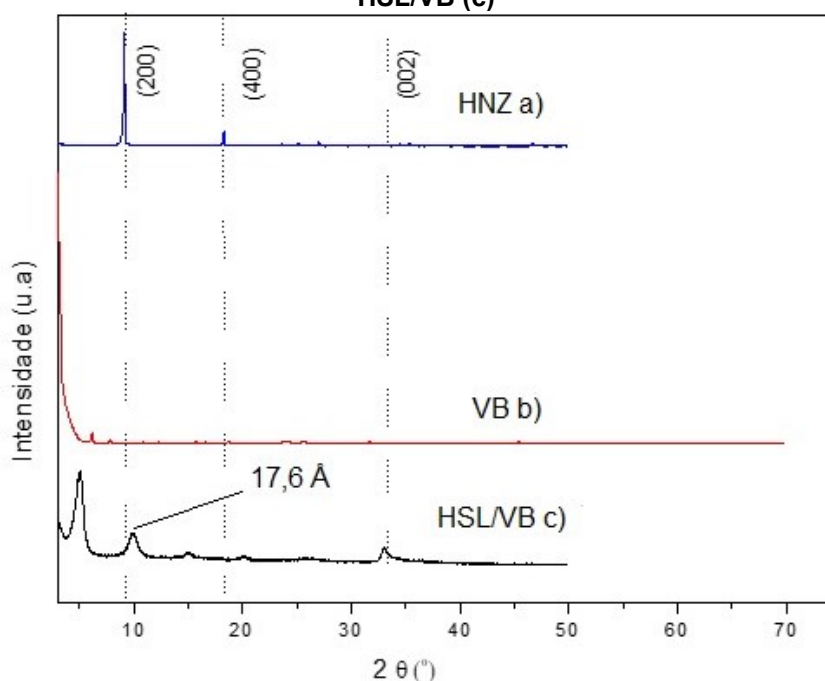
O sólido de intercalação com o vermelho *bordeaux* (HSL/VB), após a síntese de co-precipitação, apresentou cor característica do seu precursor (Figura 5). Portanto, o processo de intercalação não afetou as características de cor do referido corante.

Figura 5– Corante vermelho *bordeaux* padrão a), hidroxissal de zinco intercalado com corante vermelho *bordeaux* b)



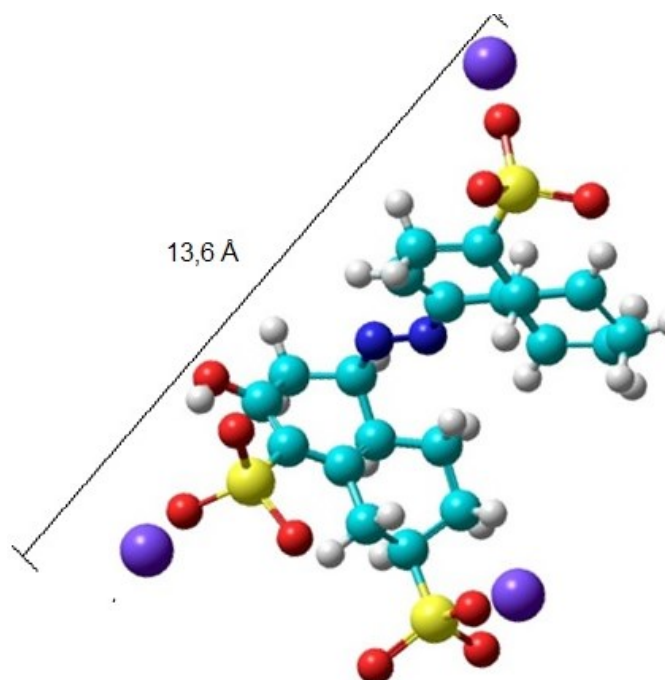
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 6 – Difratoograma de Raios X dos compostos HNZ (a), vermelho *bordeaux* (VB) (b) e HSL/VB (c)



Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 7 - Tamanho estimado da molécula do corante vermelho *bordeaux*

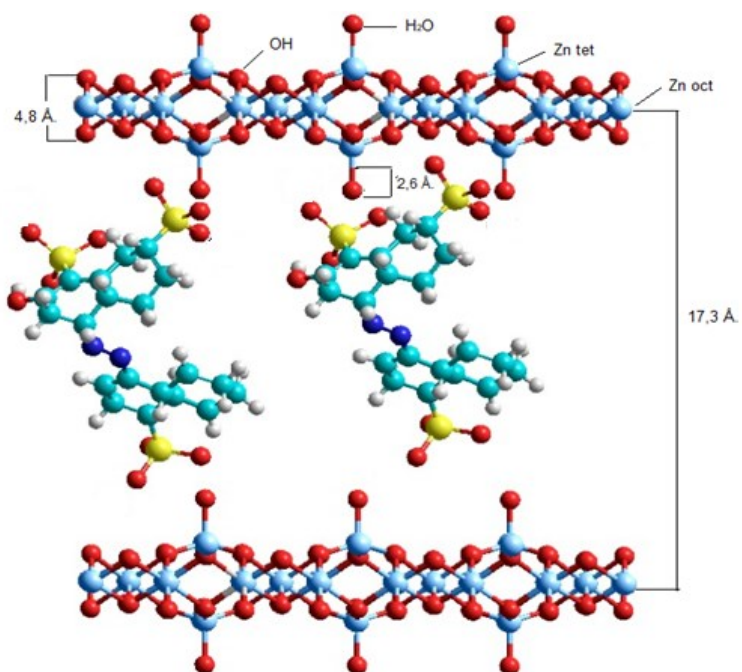


Fonte: Autoria própria (2022)

Ao analisar os difratogramas (Figura 6) observa-se a formação da estrutura da lamela de hidroxinitrato de zinco nos compostos de intercalação com o vermelho *bordeaux* (Figura 6-c) pelos picos atribuídos aos planos de reflexão basal na direção de empilhamento das lamelas (h00). Observa-se também nas regiões de 5 e 20° de $2^*\theta$ (graus) que os picos 6,19 °C e 18,73 °C apresentam uma distribuição uniforme das distâncias entre eles.

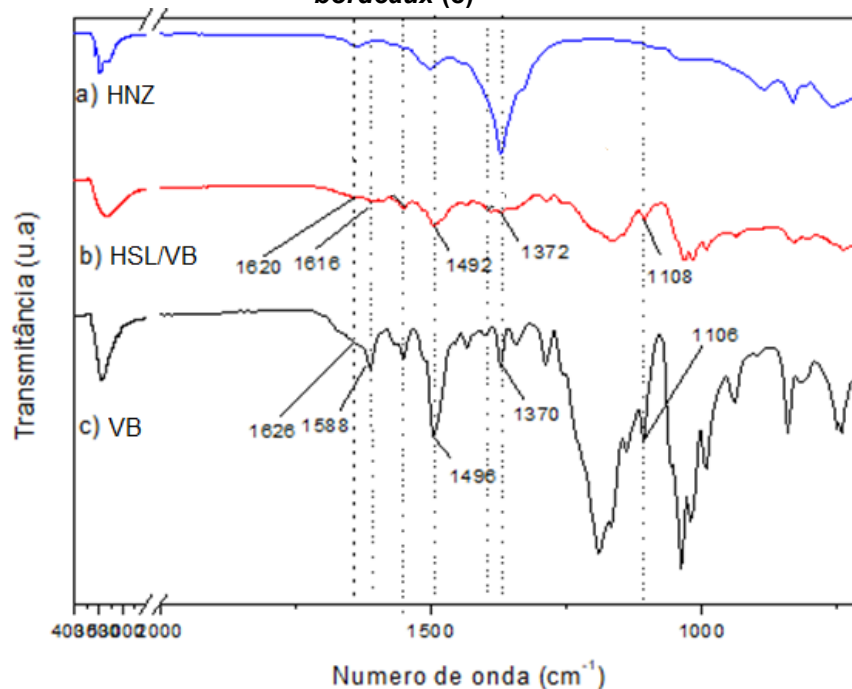
Evidenciou-se também nos compostos de intercalação com o vermelho *bordeaux* (Figura 6-c). uma boa cristalinidade e ordem de repetição lamelar e uma distância basal de 17,6 Å. Essa distância condiz com o tamanho da molécula do corante calculado pelo programa HyperChem (13,6 Å) (Figura 7), alocada entre as lamelas de hidroxissal lamelar de zinco (4,8 Å) formada também por duas camadas de zínco tetraédricos ligados as hidroxilas sendo cada tetraedro de zinco um tamanho estimado de 2,6 Å. Isso caracteriza o sucesso da intercalação de uma monocamada do corante vermelho *bordeaux* na matriz de hidroxissal lamelar como demonstrado na figura 8 (CURSINO; GARDOLINSKI; WYPYCH, 2010).

Figura 8 - Representação das estruturas de hidroxissal lamelar de zinco intercalado com corante vermelho bordeaux



Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 9- Espectros vibracionais na região do infravermelho do HNZ (a), HSL/VB (b) e vermelho *bordeaux* (c)



Fonte: Autoria própria (2022)

O espectro vibracional na região do infravermelho (FTIR) (Figura 9) corrobora os resultados obtidos pelos difratogramas evidenciando que a intercalação do corante vermelho *bordeaux* em hidroxissal lamelar foi efetiva, conforme mostrado na tabela 3.

Tabela 3- Principais bandas (FTIR) observadas nos espectros do hidroxissal intercalado com o corante vermelho *bordeaux* e suas respectivas atribuições.

HSL/VB (cm ⁻¹)	Vermelho <i>bordeaux</i> (cm ⁻¹)	Atribuições
1372	1370	vs (S-O)
1616, 1492	1588, 1496	Ligações (N-N) anel
1108	1106	Ligações (C-S) anel com o grupos sulfonados (SO ₃ ⁻)
1620	1626	C=C anel

Fonte: Cursino e Wypych, (2010); Marangoni et al., (2009) e Zimmermann, (2014).

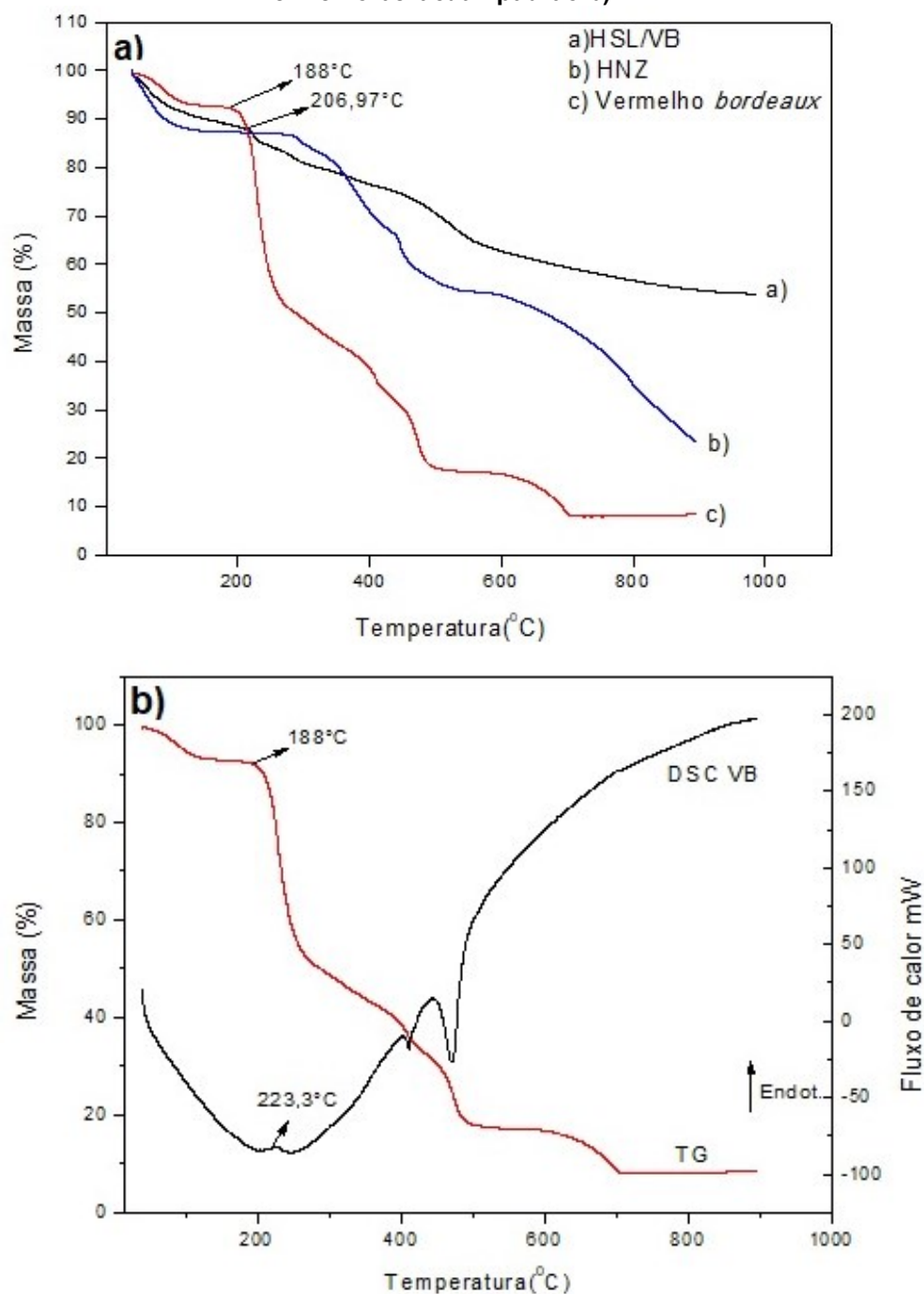
Notam-se também, duas bandas de grupo sulfonado (SO₃⁻) uma em 1040 cm⁻¹ que corresponde ao estiramento simétrico e a segunda em 1192 cm⁻¹ referente ao estiramento assimétrico.

De acordo com NAKAMOTO (2009), a diferença de frequência dos estiramentos ($\Delta v = v_{as} - v_s$), utilizando como referência o Δv do sal do vermelho *bordeaux* e do composto lamelar, indica a forma de coordenação do ânion com metal da lamela. Portanto, ocorre a coordenação monodentada quando o Δv do composto de interesse é maior do que o Δv do sal do mesmo. Se o valor do Δv do composto de interesse possuir valores aproximados indica ligação em ponte entre ânion e o centro metálico. Quando o Δv do composto de interesse é menor do que o Δv do sal do sódio, a coordenação será bidentada (NAKAMOTO, 1986).

A diferença de frequência entre as duas bandas concede informações sobre como o ânion se coordena ao centro metálico. Dessa forma, o delta do sal de sódio do corante vermelho *bordeaux* ($\Delta v = 152 \text{ cm}^{-1}$) é maior do que o delta do produto intercalado HSL/VB ($\Delta v = 132 \text{ cm}^{-1}$), resultando assim, uma coordenação bidentada do ânion ao centro metálico da lamela (NAKAMOTO, 1986).

Não é possível afirmar se há bandas de nitrato em 1372 cm⁻¹, devido a possível sobreposição das bandas de vibrações S-O do grupo sulfônico presente na estrutura do corante (CURSINO; GARDOLINSKI; WYPYCH, 2010; MARANGONI *et al.*, 2009; ZIMMERMANN, 2014)

Figura 10 – Comparativo entre as análises térmicas dos sólidos obtidos a) análise térmica vermelho *bordeaux* padrão b)



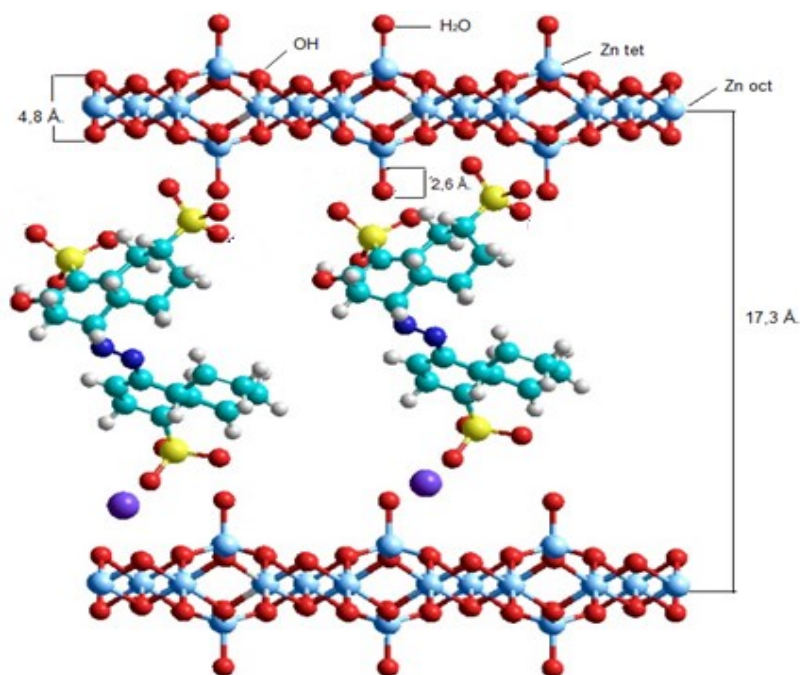
Fonte: Autoria própria (2022)

Corroborando com os resultados da análise dos difratogramas, os espectros vibracional na região do infravermelho e análise térmica de TGA/DSC é possível confirmar a intercalação (Figura 10). O corante padrão (Figura 10-b) inicia sua decomposição térmica em 188 °C caracterizado por um evento endotérmico em 223,3 °C, mostrado na curva DSC (Figura 10-b). Após a intercalação para o composto HSL/VB, nota-se sua decomposição inicial em 206,97 °C, sendo observadas três

perdas de massa principais. Os primeiros estão relacionados à perda de água adsorvida ou de intercalação (150 °C e 250 °C) e a terceira perda está relacionada à desidroxilação da lamela e à combustão de matéria orgânica proveniente do corante vermelho *bordeaux* (400 °C e 600 °C) (Figura 10-a) (CURSINO; GARDOLINSKI; WYPYCH, 2010; ZIMMERMANN, 2014; SILVA *et al.*, 2012).

Com base nas perdas de massas estimou-se a composição do corante vermelho *bordeaux* intercalado em hidroxissal lamelar, partindo-se do pressuposto que restou 5 mol de óxido de zinco (ZnO) para cada mol de HNZ. Considerou-se dois eventos principais, o primeiro referente à perda de água ($x_1=104,35$ e $y_1=92,076\%$) e segundo a quantidade de matéria orgânica e desidroxilação das lamelas perdidas na queima do material (ZnO) ($x_2=890,10$ e $y_2=54,882\%$) sendo assim, foi possível estimar a quantidade e a fórmula geral do corante vermelho *bordeaux* na matriz de hidroxissal lamelar, na qual 2 carboxilatos de sódio se coordenam em dois pontos em sua estrutura (Figura 11), portanto propõe a composição do composto HSL/VB com a fórmula $Zn_5(OH)_8(NO_3)_{1,81}(\text{vermelho } \textit{bordeaux})_{0,19} \cdot 3,25H_2O$ com massa molar $739,826 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (CURSINO, *et al.* 2021).

Figura 11 - Estruturas de hidroxissal lamelar de zinco intercalado com corante vermelho *bordeaux* após a coordenação do carboxilato de sódio

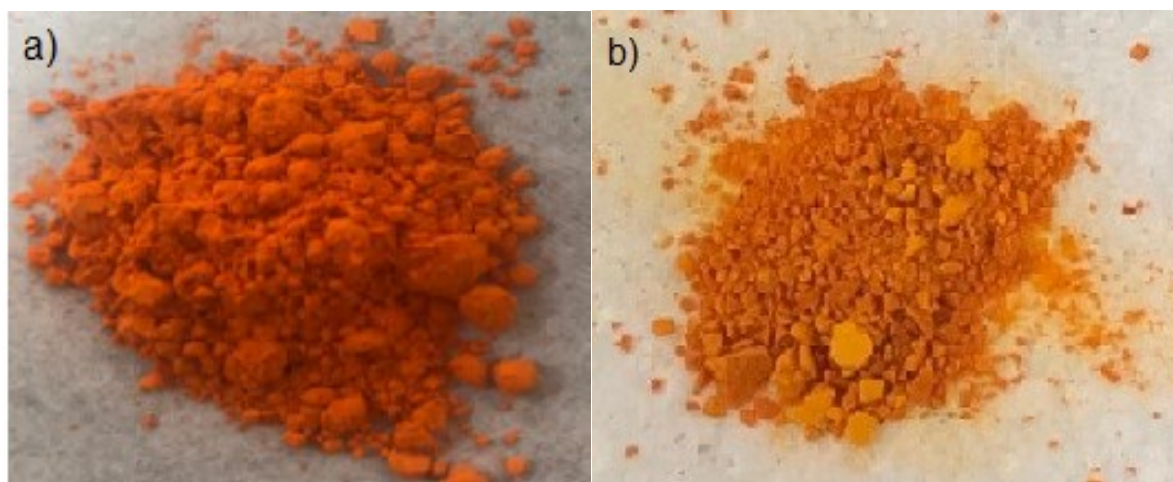


Fonte: Autoria própria (2022)

5.2 Caracterização do corante Amarelo tartrazina (HSL/AT)

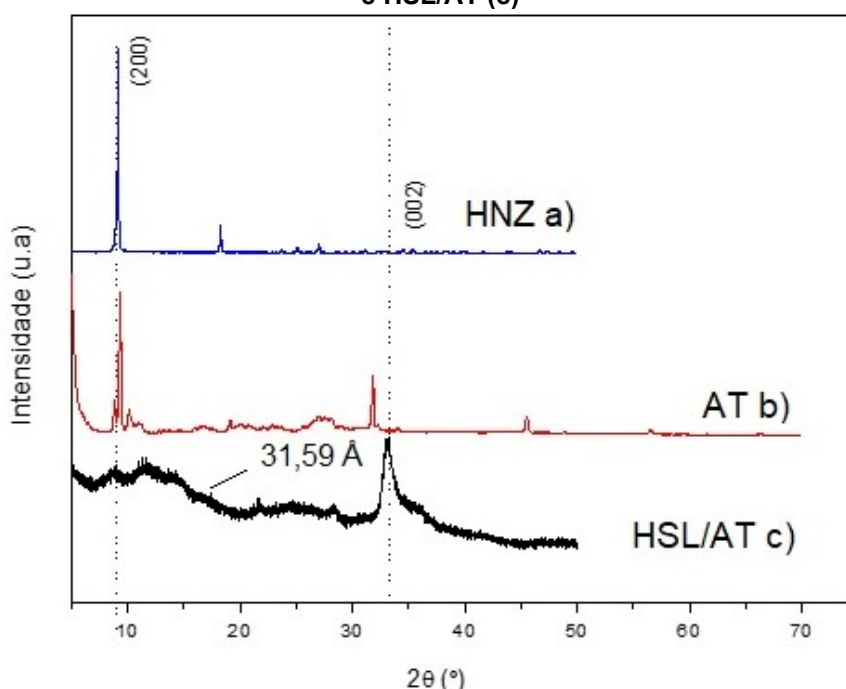
Após a reação de coprecipitação o sólido obtido (HSL/AT) apresentou alteração na cor (Figura 12).

Figura 12 – Corante amarelo tartrazina padrão a), hidroxissal intercalado com o corante amarelo tartrazina b)



Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 13 – Difratoograma de Raios X dos compostos HNZ (a), amarelo tartrazina padrão(AT) (b) e HSL/AT (c)

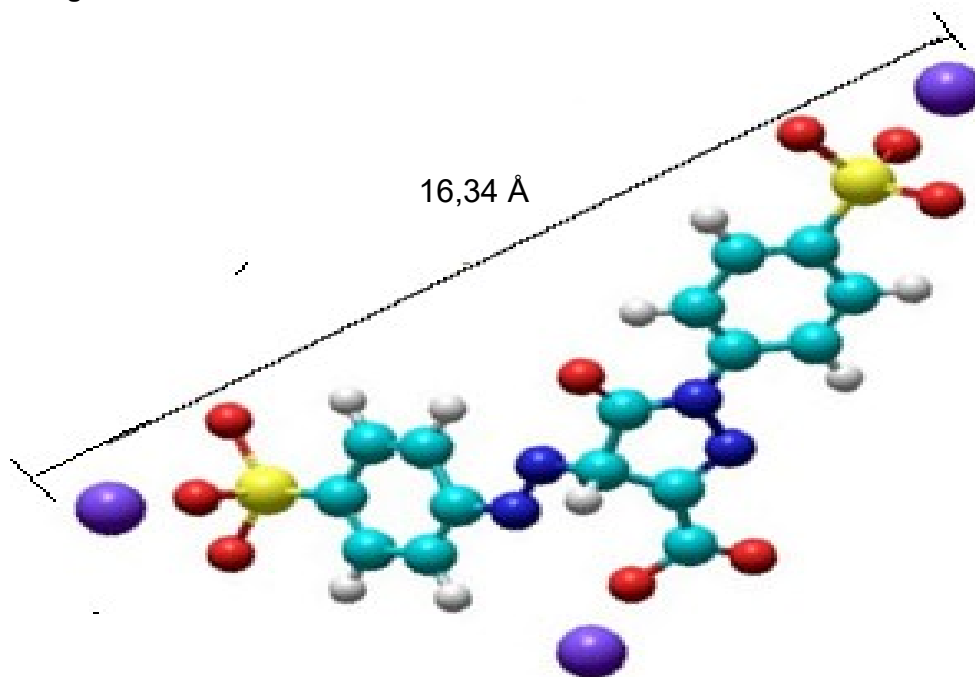


Fonte: Autoria própria (2022)

Com o difratograma de raios X (Figura 13) é possível verificar que o hidroxinitrato de zinco (HNZ) (Figura 13-a) apresenta uma boa cristalinidade ordem de repetição lamelar e um pico intenso, referente ao plano (200), cuja distância basal calculada pela Lei de Bragg é de aproximadamente 9,8 Å.

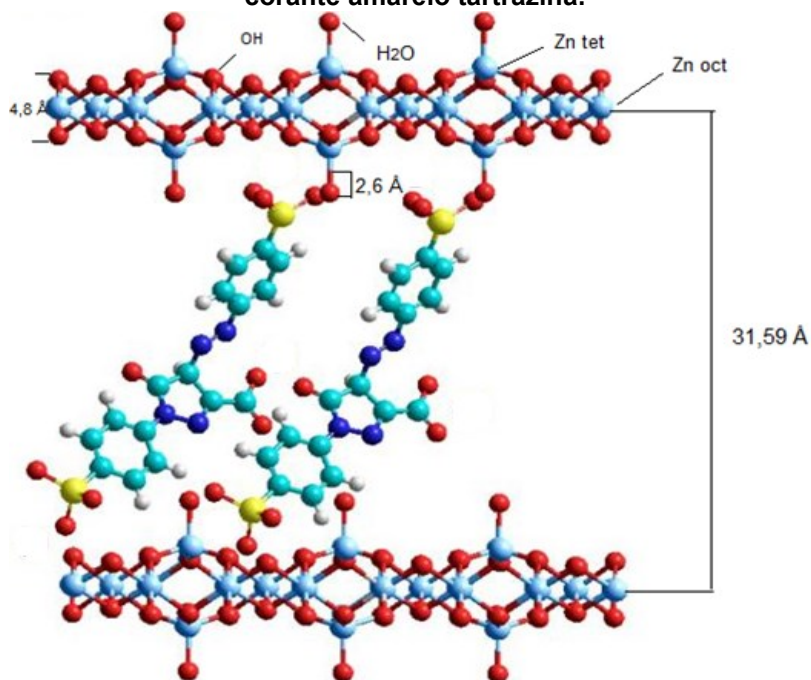
No produto de intercalação com o amarelo tartrazina (HSL/AT) (Figura 13-c) evidenciou-se a formação da estrutura da lamela do hidroxinitrato de zinco pelo pico (002) em aproximadamente 33° , de acordo com a ficha 24-1460 do Comitê Conjunto de Padrões de Difração em Pó (JCPDS) (CURSINO; GARDOLINSKI; WYPYCH, 2010) e, também apresentou picos de difração bem definidos, ordem de repetição lamelar e distância basal de 31,59 Å. Essa distância condiz com a presença de uma monocamada do corante amarelo tartrazina (16,34 Å) (Figura 14) na estrutura lamelar formada por duas camadas de zínco tetraédricos ligado as hidroxilas (4,8 Å) sendo cada tetraedro de zinco um tamanho estimado de 2,6 Å. Isso caracteriza o sucesso da intercalação do corante na matriz lamelar como demonstrado na Figura 15 (CURSINO; GARDOLINSKI; WYPYCH, 2010)

Figura 14- Tamanho estimado da molécula do corante amarelo tartrazina.



Fonte: Autoria própria (2022)

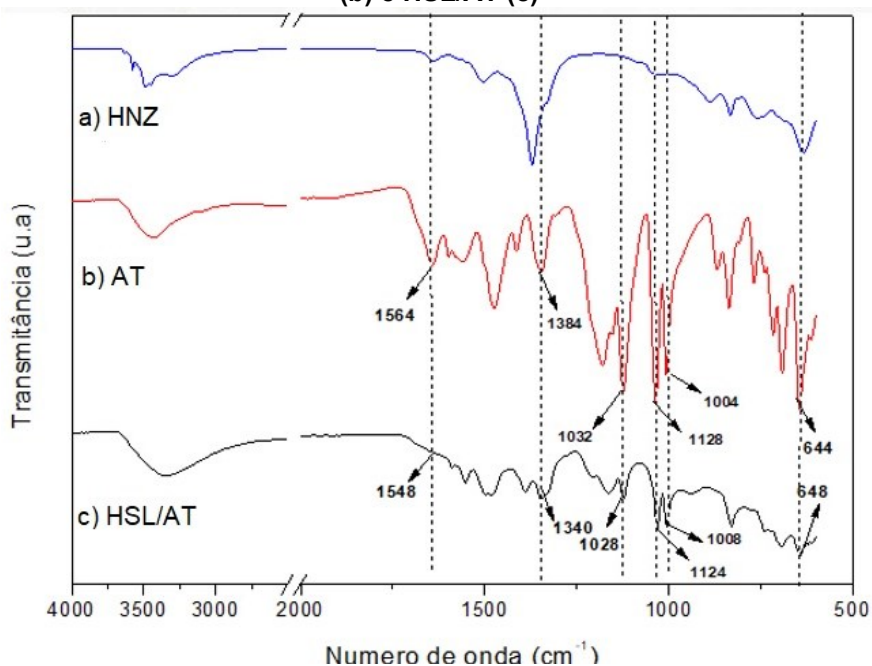
Figura 15 - Representação das estruturas de hidroxissal lamelar de zinco intercalado com corante amarelo tartrazina.



Fonte: Autoria própria (2022)

A intercalação do corante amarelo tartrazina (HSL/AT) também pode ser comprovada pelos estudos vibracionais na região do infravermelho (FTIR) (Figura 16), na qual apresentam bandas características do corante amarelo tartrazina padrão (Figura 16-b) conforme descrito na tabela 4.

Figura 16 - Espectros vibracionais na região do infravermelho do HNZ (a), amarelo tartrazina (b) e HSL/AT (c)



Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 4- Principais bandas (FTIR) observadas nos espectros do hidroxissal intercalado com o corante amarelo tartrazina e suas respectivas atribuições

HSL/AT (cm ⁻¹)	Amarelo Tartrazina (cm ⁻¹)	Atribuições
1028,1128	1124,1032	v _s e v _{as} (SO ₃)
1008	1004	v (S=O) / (C ₆ H ₅ -SO ₂) _{Anel}
3348	3448	(O-H) de água e das lamelas HSL
648,692	644, 716	Ligações (C-C), (C=C) e (C ₆ H ₅) anel
1548	1564	v (N=N)
1340, 1384	1348,1416	v (C-H) _{anel}

Fonte: Tiwari e Deb, (2019); Hubicki, (2008)

Observa-se também, bandas em 1560 cm⁻¹ na qual corresponde ao estiramento assimétrico (v_{as}) e banda em 1412 cm⁻¹ provenientes de estiramento simétrico (v_s) do grupo carboxilato COO⁻ (CURSINO, 2014).

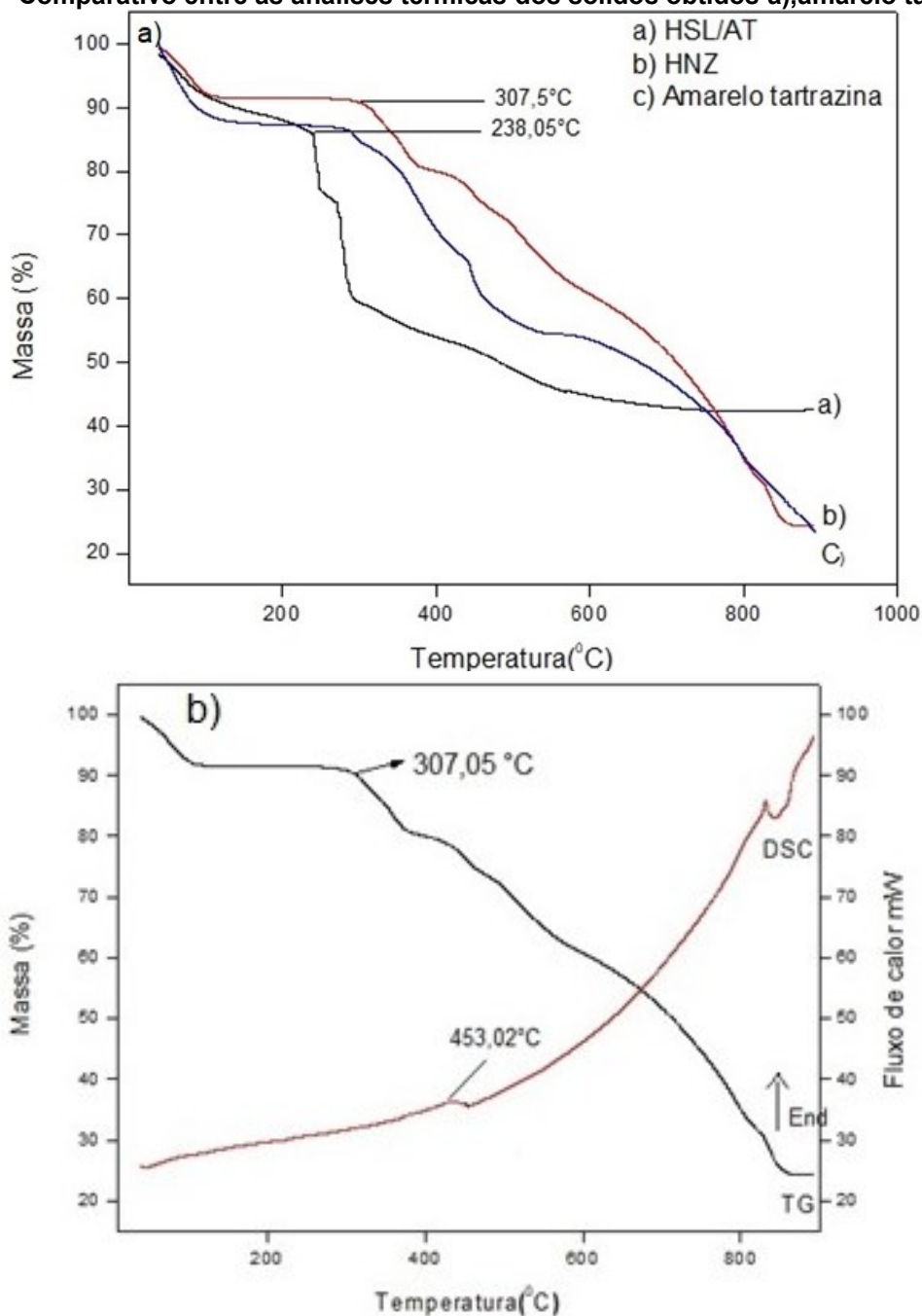
Desta forma, considerando a variação das frequências dos estiramentos simétrico e assimétrico, para o HSL/AT (164 cm⁻¹) e o sal do corante (148 cm⁻¹) tem-se que o produto de intercalação apresenta coordenação monodentada entre o ânion e o centro metálico.

Pelas análises termogravimétrica (TGA/DSC) (Figura 17), observa-se para todas as amostras perdas de massa entre 0-100°C, referente a perda de água de absorção. De acordo Leulescu *et al.*, (2018), o corante amarelo tartrazina padrão (Figura 17-b) permanece estável na faixa de temperatura de 110 °C a 200°C, e também observa-se uma oxidação parcial do grupo azo (-N=N-), entre 200°C a 300°C, a decomposição é iniciada em 307,5°C, correlacionado a um evento endotérmico em 453,02°C, na qual é acompanhada a perda do grupo carboxila e também a perda do grupo azo. As outras perdas de massa observadas, podem estar relacionada a oxidação de SO₃ e de diferentes grupos aromáticos.

O corante amarelo tartrazina intercalado na matriz de hidroxissal lamelar (HSL/AT) (Figura 17-a) apresentou um perfil de perda de massa similar ao amarelo tartrazina padrão (Figura 17-b), com início de degradação em 307,05°C, enquanto o HSL/AT em 238,05°C. Conforme relatado por Hongo *et al.*, (2010) observa-se varias perdas de massa, sendo as principais relacionada ao processo de desidroxilação das

lamelas e de nitrato presente na estrutura.

Figura 17– Comparativo entre as análises térmicas dos sólidos obtidos a), amarelo tartrazina b)



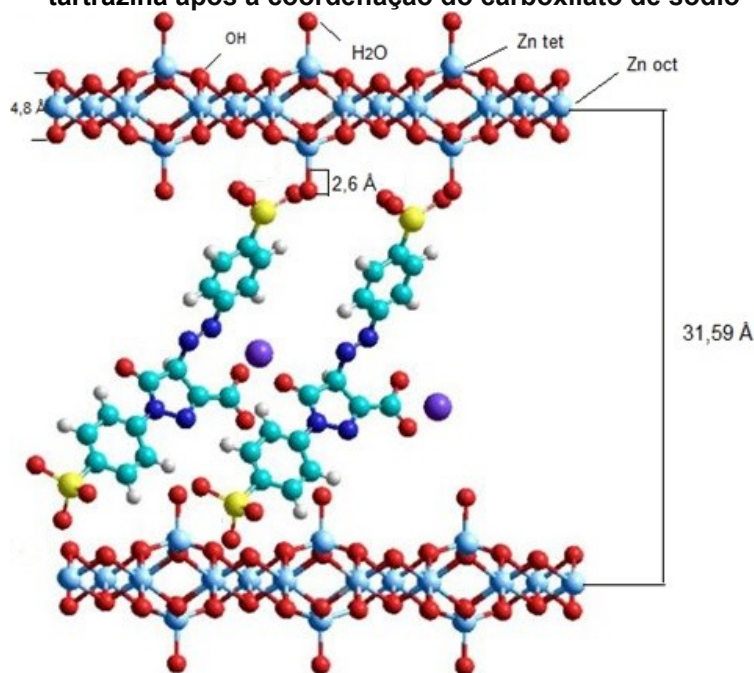
Fonte: Autoria própria (2022)

Com base nas análises térmicas do HSL/AT foi possível realizar a estimativa de quantidade de amarelo tartrazina no sólido de intercalação, a qual considerou-se a fórmula geral lamelar de $Zn_5(OH)_8(NO_3)_{2-x}(Amarelo\ tartrazina)_x \cdot nH_2O$, na qual utilizou-se a porcentagem de sólido sem água de hidratação e também a porcentagem final de óxido de zinco.

Pressupõem que restam 5 mols de óxido de zinco (ZnO) para cada mol de HNZ. Considerou-se dois eventos principais o primeiro referente a perda de água ($x_1=104,35$ e $y_1=92,076\%$) e segundo a quantidade de matéria orgânica e desidroxilação das lamelas perdidas na queima do material (ZnO) ($x_2=817,03$ e $y_2=42,253\%$) sendo assim, foi possível estimar a quantidade e a fórmula geral do corante amarelo tartrazina na matriz de hidroxissal lamelar, na qual os 2 carboxilato de sódio se coordena em dois pontos em sua estrutura (Figura 18), portanto propõe a composição do composto HSL/AT com a fórmula $Zn_5(OH)_8(NO_3)_{1,28}(\text{amarelo tartrazina})_{0,72} \cdot 3,72 H_2O$ com massa molar $960,64 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (CURSINO, et al. 2021).

Nota-se que a temperatura inicial de degradação do amarelo tartrazina intercalado com hidroxissal lamelar de zinco iniciou-se em $242,11^\circ\text{C}$, sendo essa temperatura menor comparado com a temperatura de degradação do corante amarelo padrão $307,05^\circ\text{C}$

Figura 18 - Estruturas de hidroxissal lamelar de zinco intercalado com corante amarelo tartrazina após a coordenação do carboxilato de sódio



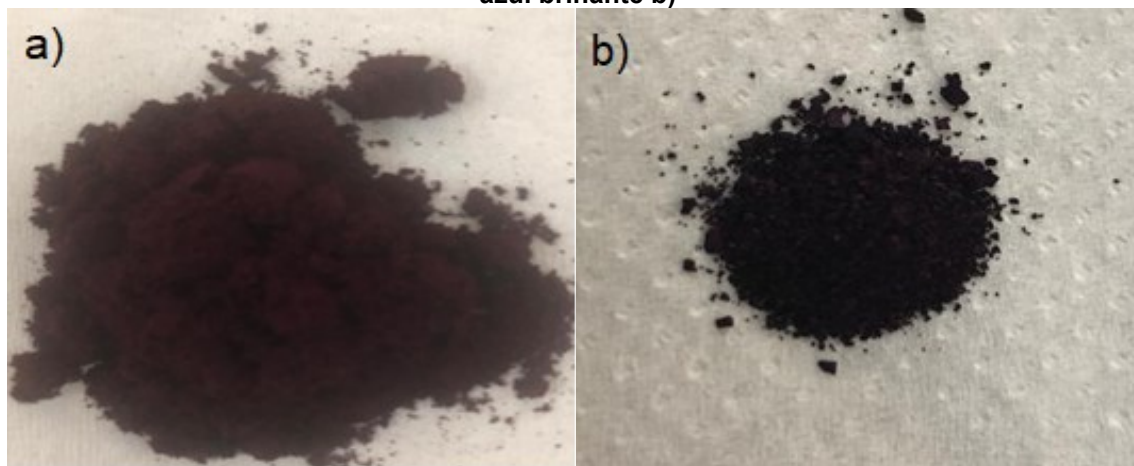
Fonte: Autoria própria (2022)

5.3 Caracterização do corante Azul Brilhante (HSL/AB)

Assim como HSL/VB e HSL/AT, o sólido de intercalação com o corante azul brilhante (HSL/AB), após a síntese de co-precipitação apresentou cor característica

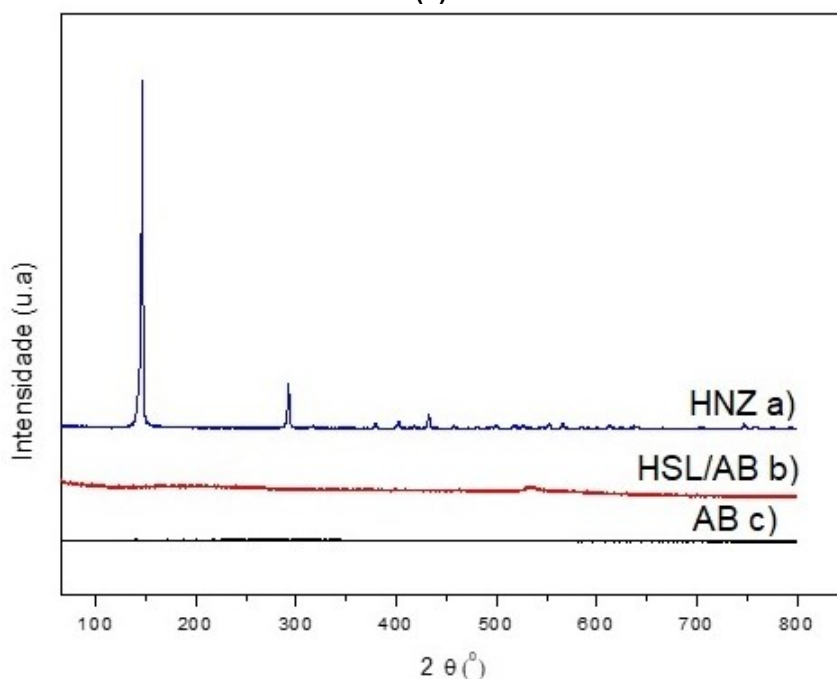
do seu precursor (Figura 19).

Figura 19 – Corante azul brilhante padrão a), hidroxissal de zinco intercalado com o corante azul brilhante b)



Fonte: Aatoria própria (2022)

Figura 20– Difratoograma de Raios X dos compostos HNZ (a), HSL/AZ (b) e azul brilhante (AB) (c)



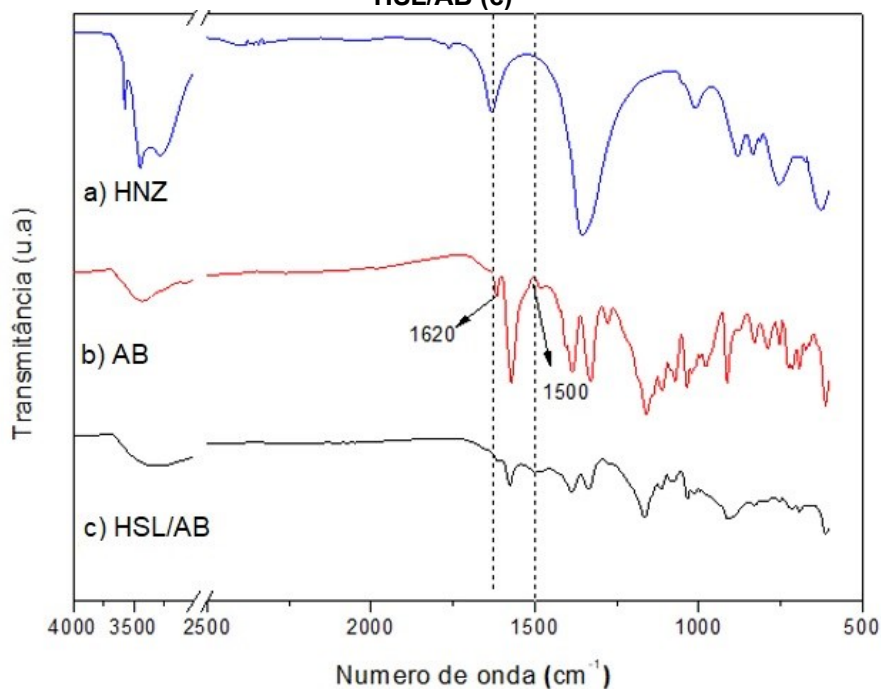
Fonte: Aatoria própria (2022)

Ao analisar o difratograma (Figura 20) observa-se que o produto de intercalação com o azul brilhante (Figura 20-b) não apresentou boa cristalinidade ordem de repetição lamelar e tão pouco um valor de distância basal na qual corresponde à intercalação do corante na matriz lamelar.

No entanto, como observado o espectro vibracional na região do infravermelho,

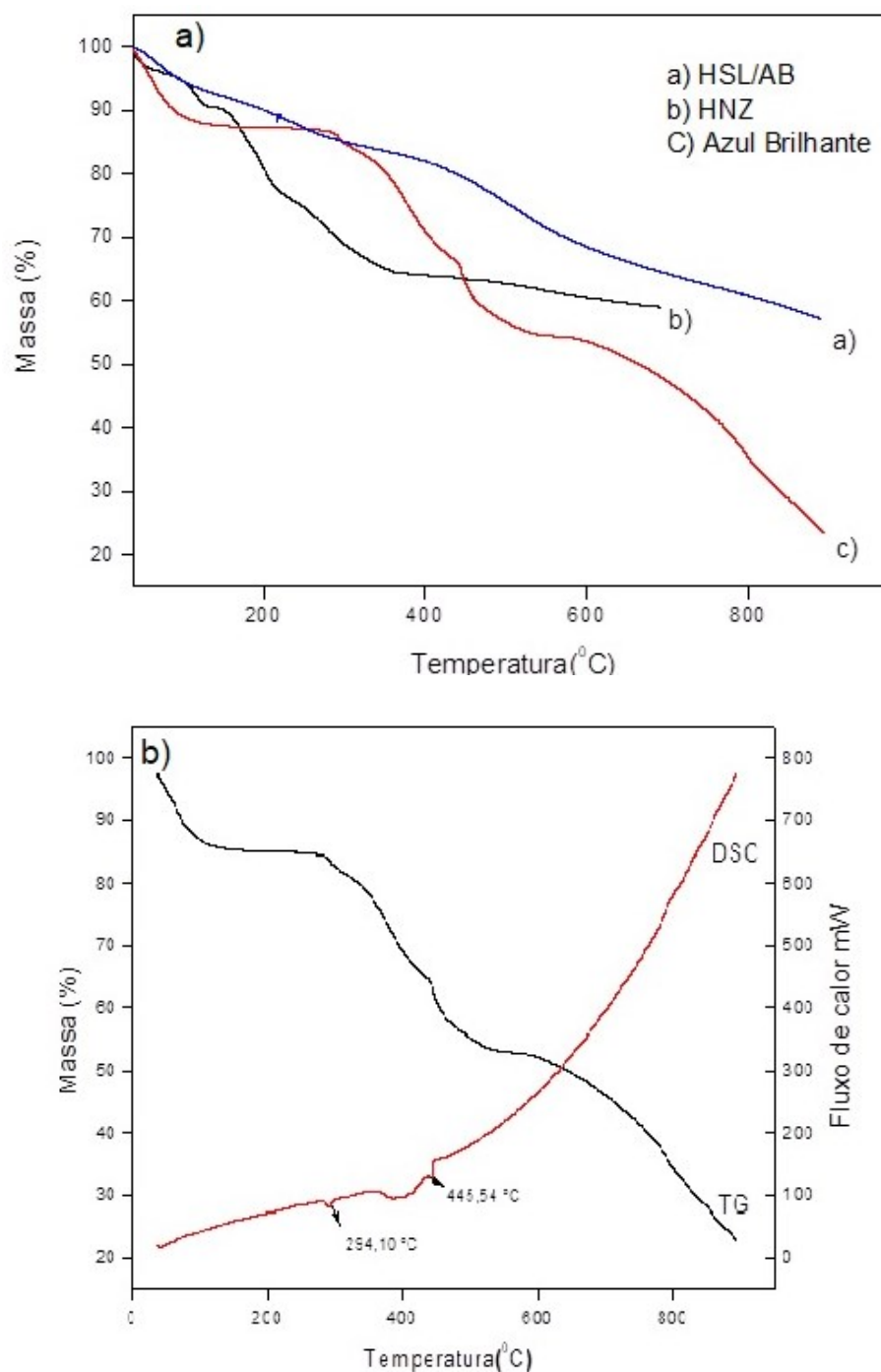
(Figura 21) o produto de intercalação HSL/AB (Figura 21-c) apresenta bandas características do corante azul brilhante (Figura 21-b), referente ao estiramento do grupo azo ($-N=N-$) em 1500 cm^{-1} , bandas em 1620 cm^{-1} atribuído ao estiramento $C=C$ do anel aromático (AL-ABADI, 2021; NAKAMOTO, 1986).

Figura 21 - Espectros vibracionais na região do infravermelho do HNZ (a), azul brilhante (b) e HSL/AB (c)



Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 22– Comparativo entre as análises térmicas dos sólidos obtidos(a), azul brilhante(b)



Fonte: Autoria própria (2022)

O corante padrão (Figura 22-b), inicia sua decomposição térmica em 286,15 °C relacionado por dois eventos endotérmicos um em 294,10 °C e o outro em 445,54 °C referente combustão da matéria orgânica.

Para o composto sintetizado, nota-se que sua decomposição iniciou-se em

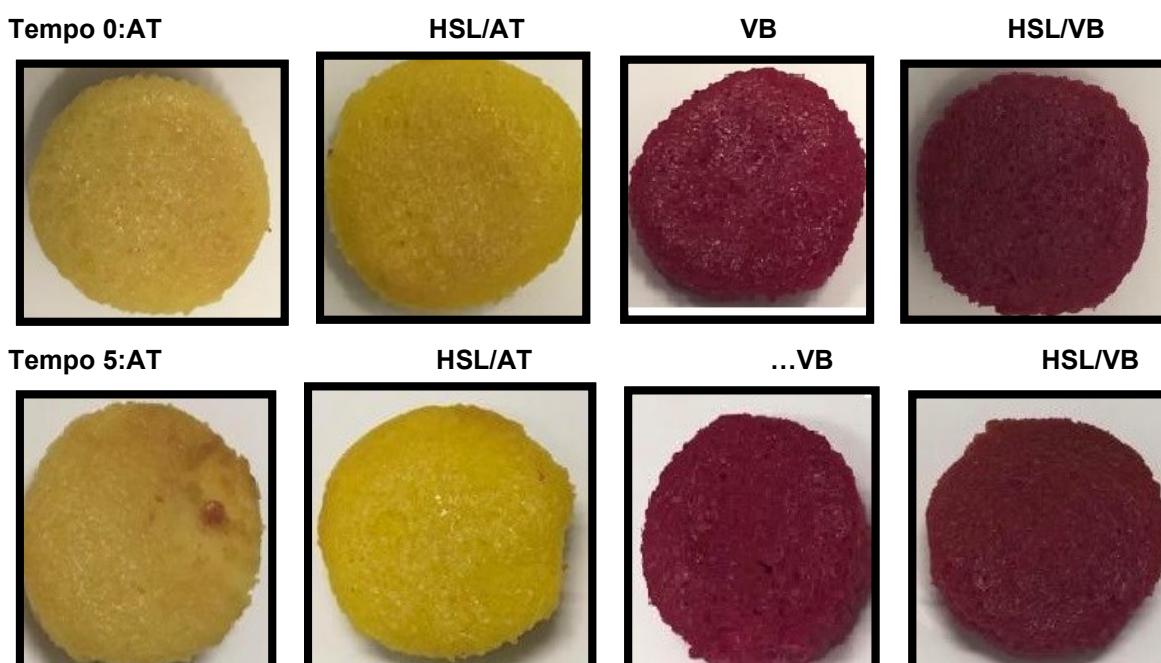
293,02 °C (Figura 22-b).

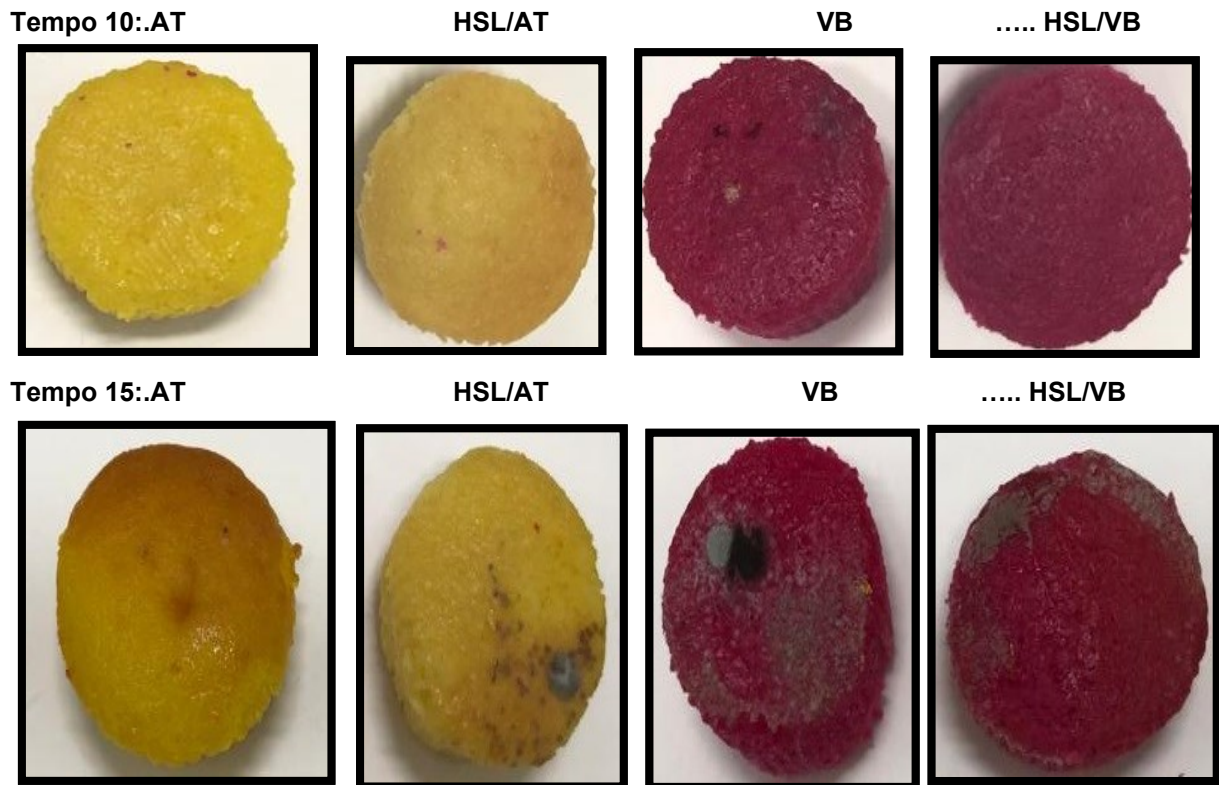
Como não se obteve o produto de intercalação HSL/AB não foi realizada a aplicação do corante azul brilhante nos cupcakes. Esse fato pode ter ocorrido devido ao tamanho na molécula do corante azul brilhante em consequência ao empedimento estérico

5.4 Avaliação da cor dos cupcakes

A aparência visual das amostras dos cupcakes elaborados é mostrada na Figura 23 e 24. Observou-se que as amostras de cupcakes vermelho padrão (VB) e com os cupcakes com o produto de intercalação (HSL/VB) tiveram a cor externa e interna similares. Já os cupcakes amarelos contendo o corante intercalado (HSL/AT) tiveram a cor amarela menos intensa em comparação com os cupcakes amarelo padrão (AT), tanto externa como internamente. Além disso, após 15 dias de armazenamento a temperatura ambiente observou-se o crescimento de fungos na superfície das amostras, provavelmente associado ao tempo úmido (chuvoso) nas semanas em que os testes foram realizados.

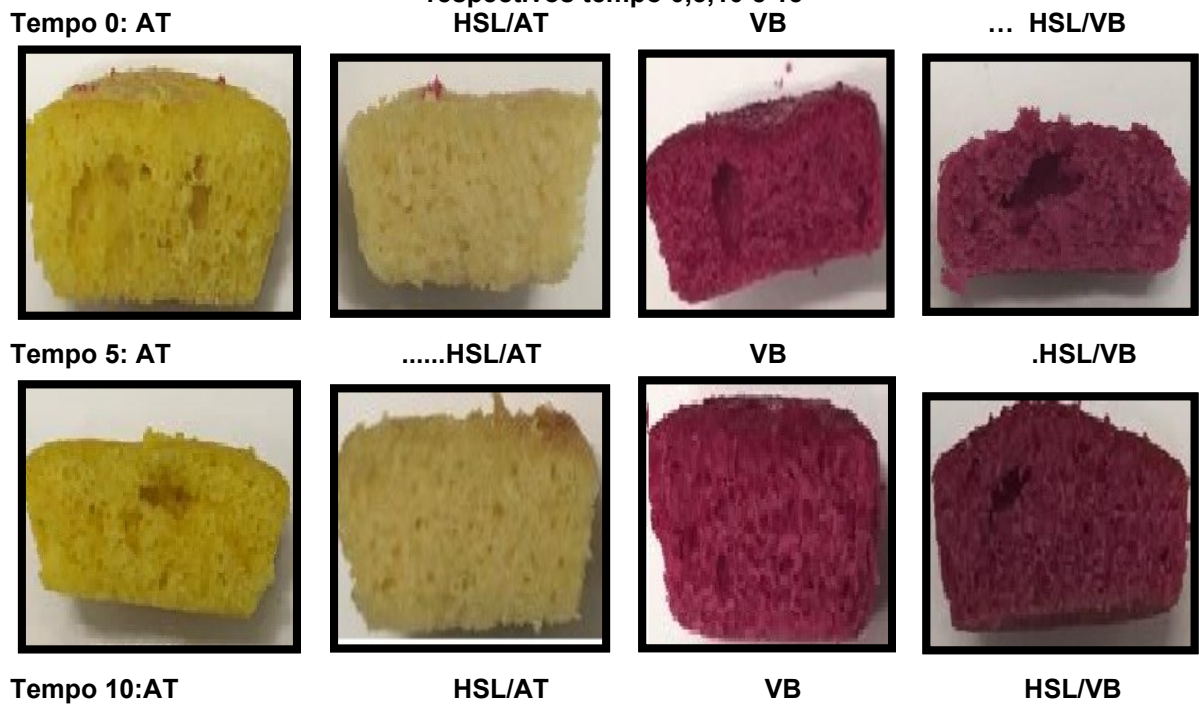
Figura 23 – Característica visual parte externa dos cupcakes, AT, HSL/AT, VB e HSL/VB , respectivos tempo 0,5,10 e 15

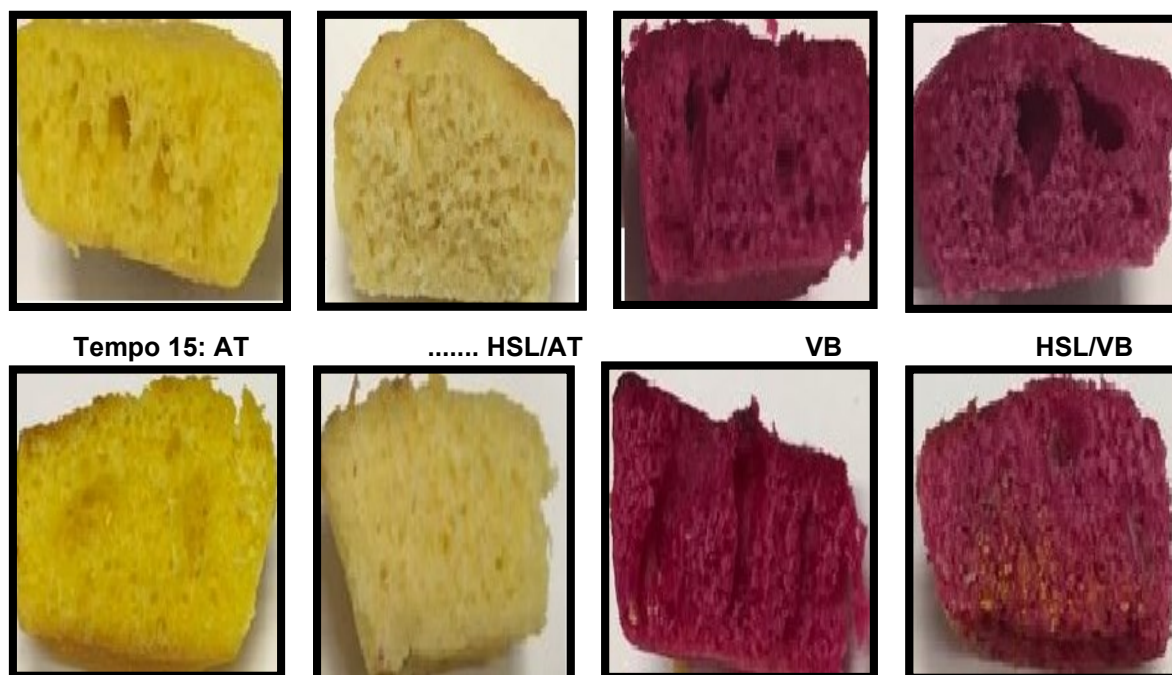




Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 24 – Característica visual parte interna dos cupcakes, AT , HSL/AT, VB e HSL/VB, respectivos tempo 0,5,10 e 15





Fonte: A autoria própria (2022)

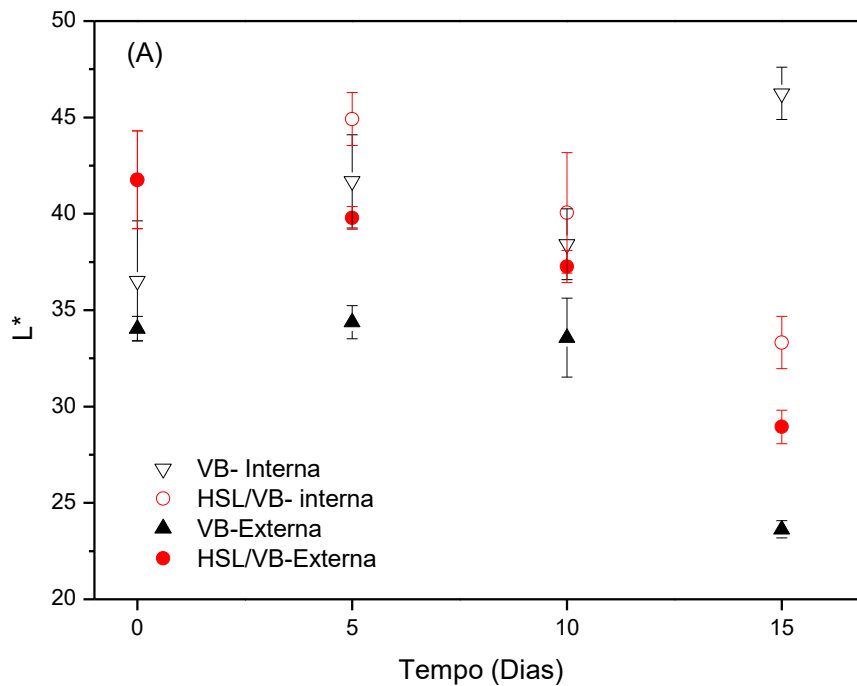
Na Figura 25 são mostrados os valores dos parâmetros de cor instrumental L^* , a^* e b^* . O parâmetro L^* representa a luminosidade da amostra, variando de 0 a 100. Os valores de L nas amostras variou de 36,87 a 27,11 para o VB em comparação com os valores de 33,32 a 41,90 para o HSL/VB, indicando a predominância da cor vermelha (Figura 25-a). Nos primeiros 10 dias as amostras de cupcakes vermelhos tiveram uma cor externa mais intensa que a cor interna (menor valores de L^*), e que foi mais intensa na amostra VB em relação a HSL/VB, tanto externa como internamente. No intervalo 15 dias observou-se que a cor das amostras VB padrão interna obteve uma descoloração em relação ao HSL/VB.

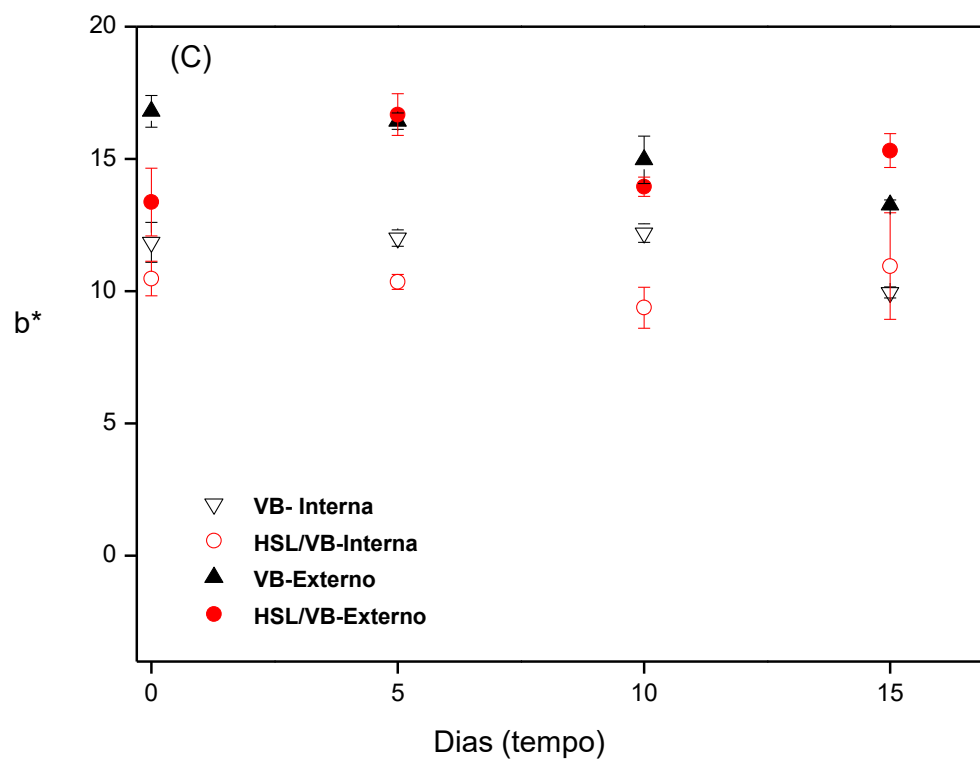
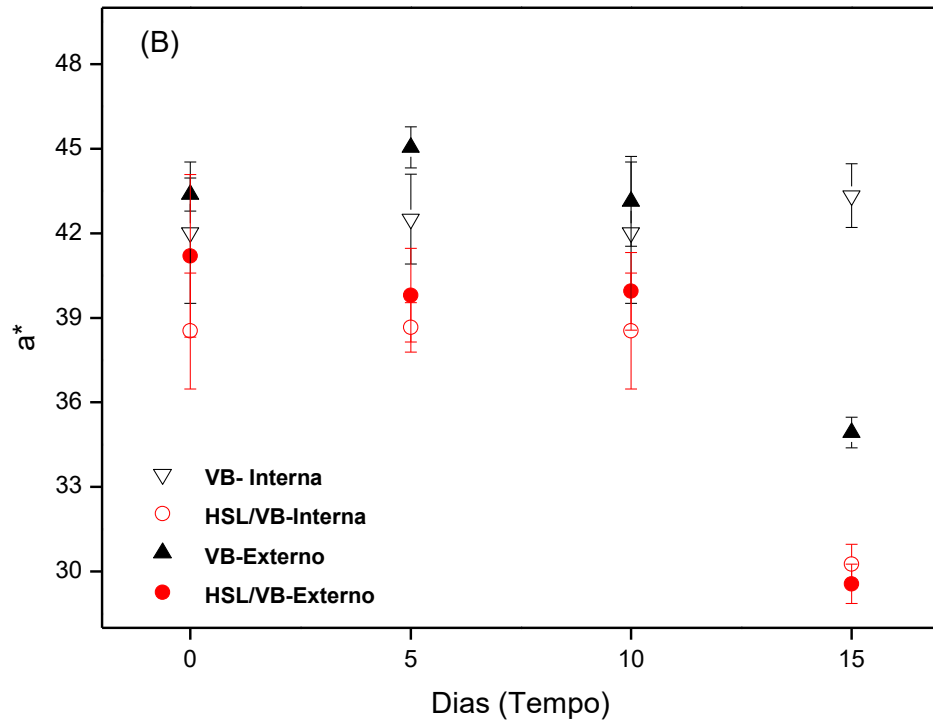
Para o parâmetro a^* (Figura 25-b), que representa o componente verde-vermelho, quanto maior o valor negativo, mais verde tem na amostra; e quanto maior o valor positivo, mais vermelho tem na amostra. Nas amostras de cupcakes vermelhos, esse valor foi positivo e variou de 34,93 a 42,50 para o cupcake VB padrão e 41,20 a 30,26 para o cupcake com o sólido de intercalação (HSL/VB), indicando que as amostras tinham uma cor predominantemente vermelha. De maneira geral observa-se estabilidade para os cupcakes VB ($\Delta = 7,92$) e HSL/VB ($\Delta = 6,90$) interno. Em contrapartida o cupcake VB ($\Delta = 8,50$) externo mostrou-se mais estável em comparação ao HSL/VB ($\Delta = 13,57$) (Tabela 6).

O parâmetro b^* (Figura 25-c) representa o componente azul-amarelo, em que

quanto maior o valor negativo, mais azul tem na amostra; e em que quanto maior o valor positivo, mais amarelo tem na amostra. Nas amostras de cupcakes vermelhos esse valor foi positivo e variou de 10 a 16, indicando que as amostras tinham uma cor com intensidade de amarelo leve. Até 10 dias de armazenamento o parâmetro b^* se manteve estável nas amostras, com valores próximos para os cupcakes VB e HSL/VB externo, que foram mais intensos que os cupcakes VB e HSL/VB interno, sendo os últimos dois muito próximos entre si. Verificou-se que durante os 15 dias de armazenamento a cor dos cupcakes VB e HSL/VB manteve sua estabilidade externa e internamente. A estabilidade do cupcake HSL/VB sugere que a intercalação do corante vermelho *bordeaux* na matriz de hidroxissal lamelar (HSL) protegeu o corante conforme confirmado pelas análises de raios X, FTIR e TGA/DSC.

Figura 25– Evolução dos parâmetros de cor L (A); a^* (B) e b^* (C) ao longo de 15 dias de armazenamento para o cupcake contendo corante vermelho *bordeaux*





Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 5 – Colorimetria do sólido de intercalação HSL/VB e vermelho *bordeaux padrão*

Medias	L*	a*	b*
Vermelho Bordeaux	13,27	15,52	8,96
HSL/VB	12,64	15,77	6,52
Δ	0,63	-0,25	-3,25

Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 6 – Variação do Δ dos cupcakes vermelho interno e externo e cupcakes HSL/VB interno e externo nos intervalos 0 e 15 dias de armazenamento

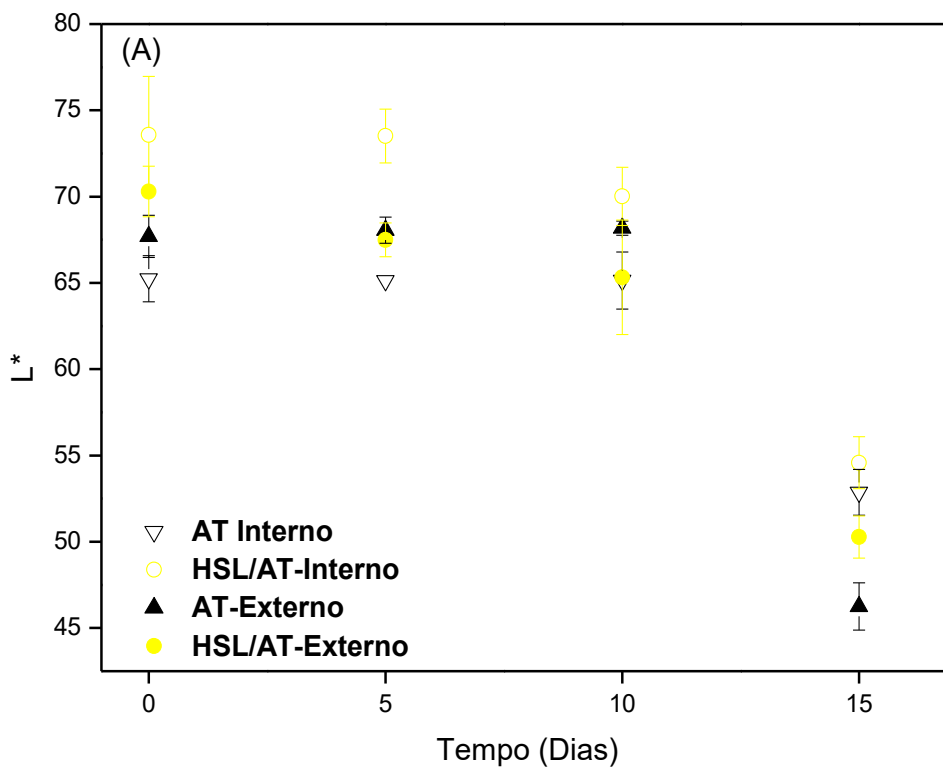
Δ	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
VB- interno	9,72	7,92	0,63
VB- Externo	10,03	8,50	3,50
HSL/VB-Interno	12,41	6,90	1,38
HSL/VB-Externo	11,53	13,57	0,47

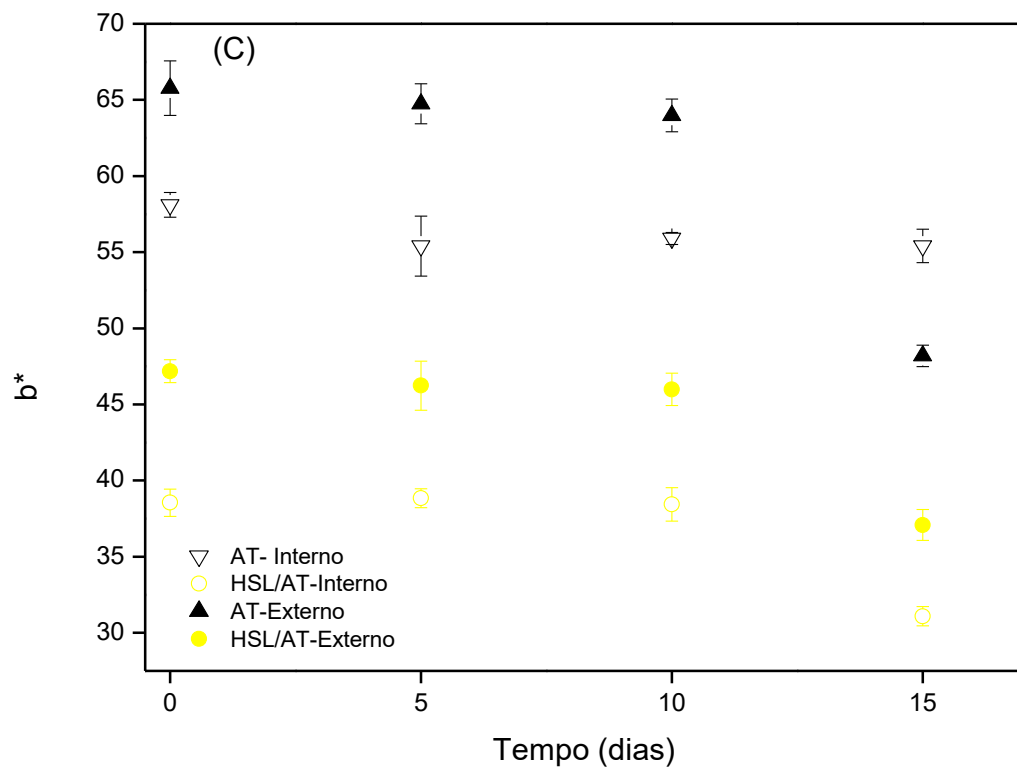
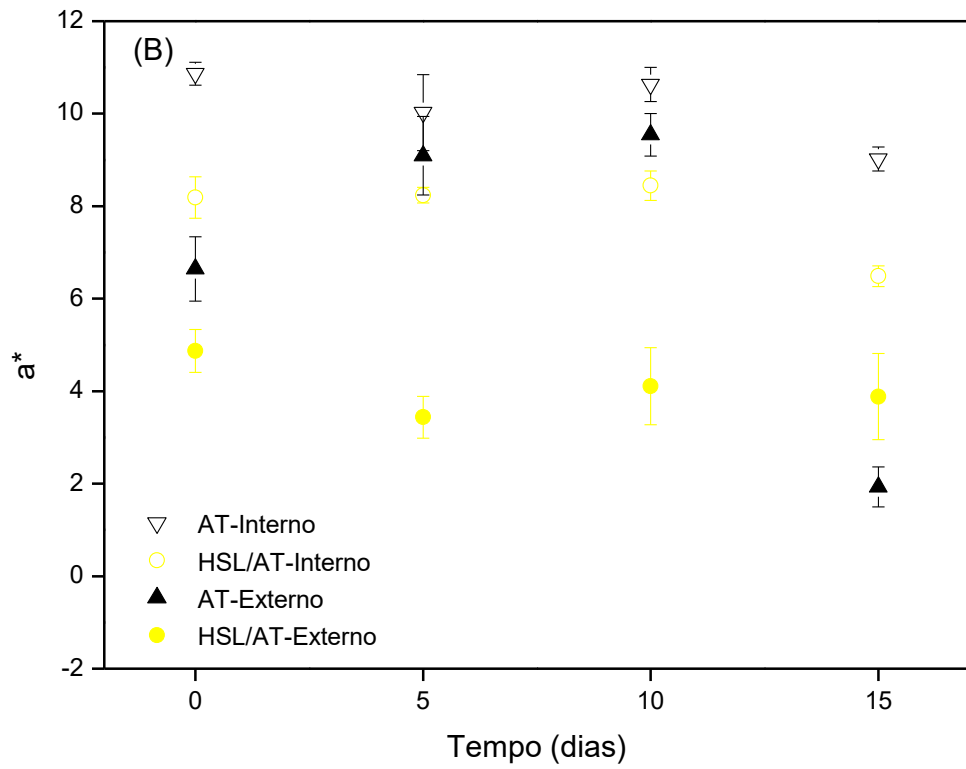
Fonte: Autoria própria (2022)

O sólido de intercalação (HSL/AT) teve valor de $L^* = 58,22$, $a^* = 33,66$ e $b^* = 79,43$ e o amarelo tartrazina padrão teve valores de $L^* = 56,94$, $a^* = 43,97$ e $b^* = 76,18$. Verificou-se que o maior valor de a^* para o AT conferiu uma cor laranja mais intensa que para AT, enquanto o HSL/AT teve uma cor amarela mais característica, devido ao maior valor de b^* (Tabela 7). Para os cupcakes amarelos os valores de L^* variaram de 54,58 a 73,57 para o HSL/AT em comparação com valores de 52,87 a 67,69 para o AT (Figura 26-a), sugerindo a predominância de uma cor mais clara que os cupcakes vermelhos. Nos primeiros 10 dias as amostras de cupcakes amarelo tiveram valores de L^* inferior na parte externa em relação a parte interna, indicando uma predominância de cor mais intensa externamente. Isso se deve ao fato de que ao assar os cupcakes de cor mais clara como a amarela deixa mais evidente a formação das reações de Maillard com formação de pigmentos escuros na superfície do produto (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010). Uma cor mais escura foi observada na amostra dos cupcakes padrão (AT) comparado com a amostra do cupcake intercalado (HSL/AT) tanto interno como externamente. No intervalo de 15 dias observa-se que a cor da amostra HSL/AT interna manteve-se mais estável, comparado com a amostra de cupcake AT padrão. Isso se deve ao fato da proteção do corante AT na matriz do hidroxissal lamelar. Os valores de a^* variaram de 8,19 a 6,49 para HSL/AT em comparação com valores de 9,02 a 10,87 para o AT ao longo do armazenamento (Figura 26-b), e que os cupakes AT e HSL/AT tiveram uma predominância da cor vermelha em detrimento a cor verde, dado o valor positivo de

a*. Durante o armazenamento por 15 dias a cor interna e externa do cupcake HSL/AT foi mais estável que para a amostra AT, especialmente se observado o parâmetro b*. Os valores de b* variam de 37,08 a 47,18 para HSL/AT em comparação com valores de 65,93 a 48,38 para o AT, indicando a predominância da cor amarela, dado os valores positivos de b* observados (Figura 26-c). A maior estabilidade do HSL/AT também pode se evidenciada quando observado o menor valor do delta para o parâmetro b* do HSL/AT (Δ externo = 7,09; Δ interno = 1,38) em comparação AT (Δ externo = 11,03; interno Δ = 16,71) (Tabela 8). Logo, observa-se que o processo de intercalação protegeu o corante AT de forma eficiente.

Figura 26 – Evolução dos parâmetros de cor L (A); a*(B) e b* (C) ao longo de 15 dias de armazenamento para o cupcake contendo corante amarelo tratrazina.





Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 7– Colorimetria do sólido de intercalação HSL/AT e amarelo tartrazina padrão

Médias	L*	a*	b*
Amarelo tartrazina	56,94	43,97	76,18
HSL/AT	58,22	33,66	79,43
Δ	-1,28	10,31	-3,25

Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 8 – Variação do Δ dos cupcakes amarelo interno e externo e cupcakes HSL/AT interno e externo nos intervalos 0 e 15 dias de armazenamento

Δ	ΔL	Δa^*	Δb^*
AT- interno	12,50	1,9	11,03
AT- Externo	20,46	4,39	16,71
HSL/AT-Interno	15,97	1,28	7,09
HSL/AT-Externo	20,19	1,38	1,38

Fonte: Autoria própria (2022)

Observa-se que os cupcakes com os sólidos de intercalação com o corante vermelho *bordeaux* foi tão estável quanto o cupcake vermelho padrão. Esse fato pode ser comprovado através da tabela 6. Já os cupcakes amarelos intercalado na matriz de hidroxissal lamelar foi mais estável que o amarelo padrão. Ambos os cupcakes com o sólido de intercalação obteve a proteção da cor ao longo dos dias armazenados e também uma estabilidade.

6 CONCLUSÃO

Foram sintetizados por meio da co-precipitação os compostos HSL/VB, HSL/AT e HSL/AB, contendo os corantes amarelo tartrazina, vermelho *bordeaux* e azul brilhante, respectivamente. Por meio da análise do difratograma de raios X, comprova-se a intercalação somente dos corantes amarelo tartrazina e vermelho *bordeaux* na matriz lamelar de zinco. Com as análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), notou-se que ambos os compostos apresentam bandas características dos corantes padrão e do hidroxissal lamelar. Pela análise térmica (TGA/DSC) observa uma melhora na estabilidade térmica com o aumento de temperatura de degradação para o composto HSL/VB iniciando em 206,97 °C. Já para o composto HSL/AT a temperatura de degradação teve início em 238,05 °C e o amarelo tartrazina padrão teve início de degradação em 307,05 °C. Os compostos de intercalação vermelho e amarelo foram adicionados às massas de cupcakes. Os cupcakes vermelhos obtiveram a cor interna e externa similar ao seu precursor VB ao longo dos dias de armazenamento. Já os cupcakes amarelos apresentaram uma melhora na estabilidade.

Esses dados corroboram para a conclusão de que a intercalação dos corantes alimentícios amarelo tartrazina e vermelho *bordeaux* foi efetiva e quando aplicados em cupcakes observou-se a proteção da cor ao longo dos dias armazenados para os cupcakes vermelhos e também amarelos.

REFERÊNCIAS

ANTONIO, J. M. **Avaliação Do Consumo De Corantes Alimentares Amarelos Por Lactentes E Crianças Em Idade Pré-Escola**. 2014. 52 f. Trabalho De Conclusão De Curso (Engenharia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão 2014.

AL-ABADI, F. F. S. Synthesis and characterization of azo dyes and study of the equilibrium and thermodynamics of adsorption of dyes on activated charcoal. **Materials Today: Proceedings**, v. 49, p. 2699–2706, 2021.

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.

BRASIL, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. ANVISA. **Lei. n.9782, de 26 de janeiro de 1999**. Atualiza e consolida aditivos alimentares e coadjuvantes de tecnologia. Brasília, 1999. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/alimentos/aditivos-alimentares#:~:text=Aditivo%20Alimentar%20%C3%A9%20qualquer%20ingrediente,%20acondicionamento%20armazenagem%20transporte%20ou>.

Acesso em: 14 de maio de 2021

BRASIL, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. ANVISA. **Resolução - Nº 44, DE 1977**. Define os corantes e substância a propriedade de conferir ou intensificar a coloração de alimento e bebida. Brasília. 1977. Disponível em https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/cnpa/1977/res0044_00_00_1977.html.

Acesso em: 15 de maio de 2021.

CHAKRABORTY, S.; KOLE, A. K.; KUMBHAKAR, P. Room temperature chemical synthesis of flower-like ZnO nanostructures. **Materials Letters**, v. 67, n. 1, p. 362–364, 2012.

CONSTANT, P. B. L.; STRINGHETA, P. C.; SANDI, D. Corantes Alimentícios. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 20, n. 2, p. 203–220, 2002.

CÂMARA, A. M. **Corantes azo: características gerais, aplicações e toxicidade**. 2017. 60f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em nutrição)- Universidade Federal do Rio Grande do Norte,Natal-RN, 2017.

CAMPOS, P. R. P. **Desenvolvimento e validação de método de quantificação de corantes em amostras de suco artificial em pó**. 2014. 168f. Tese (Pós-Graduação m Química) - Universidade Federal do Rio Grande do norte, Natal-RN, 2014.

COSMOQUÍMICA INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA. **Ficha de informação de segurança de produto químico. Corante amarelo tartrazina**. p. 1–3, 2009. Disponível em: <http://cosmoquimica2.tempsite.ws/waUpload/002171220109491.pdf>. Acesso em: 16 de maio de 2021.

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**, v. 58, n. 10, p. 3963–3971, 2021.

CURSINO, A. C. T. **Compostos lamelares intercalados com surfactantes e adsolubilizados com moléculas orgânicas neutras possuindo função de protetor solar**. 2014. 170f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

CURSINO, A. C. T. et al. Layered double hydroxides intercalated with anionic surfactants/benzophenone as potential materials for sunscreens. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 397, p. 88–95, 2013.

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.

CARVALHO, J. L. M. et al. Desenvolvimento de um cupcake diet com aproveitamento integral do maracujá. **Revista Saber Científico**, v. 5, n. 1, p. 57–63, 2016.

DA SILVA, M. L. N. et al. Colorful and transparent poly(vinyl alcohol) composite films filled with layered zinc hydroxide salts, intercalated with anionic orange azo dyes (methyl orange and orange II). **Materials Chemistry and Physics**, v. 134, n. 1, p. 392–398, 2012.

DE SÁ, F.P, et al. Fotodescoloração dos corantes alimentícios vermelho eritrosina e azul brilhante por fotólise direta. **Brazilian Journal of Development Brazilian Journal of Development**. p. 46707–46718, 2020.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K.; FENNEMA, O.R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4ª Edição. Artmed, 2010.

EL-ABBOUBI, M. et al. Sorption of methyl orange dye by dodecyl-sulfate intercalated Mg-Al layered double hydroxides. **Materials Today: Proceedings**, v. 37, p. 3894–3897, 2020.

FASOLINI, A. et al. Maior eficiência e estabilidade de fotoanodo de células solares sensibilizadas por corante (DSSC) por intercalação de Eosina Y em hidróxido duplo em camadas de Zn / Al. **Ciência aplicada a Argila**. V.212, p. 1–4, 2021.

FREITAS, Arlan Silva. Tartrazina: uma revisão das propriedades e análises de quantificação. **Acta Tecnológica**, v. 7, n. 2, p. 65–72, 2014.

GAWAI, K. M.; MUDGAL, S. P.; PRAJAPATI, J. B. Stabilizers, colorants, and exopolysaccharides in yogurt. **Elsevier Inc.**, 2017. v. 3

GRANJEIRO, Gabriel. O não você já tem, só lhe resta buscar o sim. **Blog Gran Cursos Online**. 21 jan. 2019. Disponível em: <https://blog.grancursosonline.com.br/nao-voce-tem-buscar-sim/>. Acesso em: 21 maio de 2022.

GUIMARÃES, J. L. *et al.* Covalent grafting of ethylene glycol into the Zn-Al-Co₃ layered double hydroxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 227, n. 2, p. 445–451, 2000.

GARCIA, L. **Síntese , caracterização e aplicação do Trióxido de Molibdênio como nanoadsorvente de corantes sintéticos**. 2019. 67f. Relatório de estágio (Bacharel Química Ambiental Tecnológica) -Departamento de Química, Universidade Estadual Paulista" Júlio de Mesquita Filho", Bauru-SP, 2019.

GHARIBSHAHIAN, E.; TAFERSHI, M. J.; FAZLI, M. AC. Effects of solution concentration and capping agents on the properties of potassium titanyl phosphate nanoparticles synthesized using a co-precipitation method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 2018.

GU, Q.; WU, Y.; YU, S. Organic-inorganic luminescent composites obtained by the intercalation of organic dyes into the layered rare-earth hydroxides. **Inorganica Chimica Acta**, v. 487, n. August 2018, p. 162–168, 2019.

HAMERSKI, L; REZENDE, M.J.C; SILVA, B.V. Usando as cores da natureza para atender aos desejos do consumidor: Substâncias naturais como corantes na indústria alimentícia. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n.3, p.394-420,2013.

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.

KUNZ, A. *et al.* Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

LACZKOWSKI, M. S; SOUSDALEFF I. M. Microencapsulação de curcumina com maltodextrina, avaliação da estabilidade e aplicação em alimentos. **Memories: VIII Encontro de Produção Científica e Tecnológica, Campo Mourão-PR**, 2013.

LEAL, C. S. M. **Solubilidade de corantes azo**. 2011. 94f. Dissertação (Mestrado em Química Industrial) - Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2011.

LERF, A. Different modes and consequences of electron transfer in intercalation compounds. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, n. 2–3, p. 553–563, 2004.

LEULESCU, M. *et al.* Tartrazine: physical, thermal and biophysical properties of the most widely employed synthetic yellow food-colouring azo dye. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 134, n. 1, p. 209–231, 2018.

LIMA, L. P. **Estudo de fotodegradação de efluente sintéticos composto pelos corantes alimentícios, vermelho de eristrosina e azul brilhante: utilizando radiação ultravioleta em um sistema dinâmico**. 2017. 33f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química)- Instituto Federal de Goiás (IFG)/Campus Inhumas. Inhumas-GO, 2017.

MARANGONI, R. et al. Journal of Colloid and Interface Science Zn 2 Al layered double hydroxides intercalated and adsorbed with anionic blue dyes: A physico-chemical characterization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 333, n. 1, p. 120–127, 2009.

MATSAKIDOU, A.; BLEKAS, G.; PARASKEVOPOULOU, A. Aroma and physical characteristics of cakes prepared by replacing margarine with extra virgin olive oil. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, n. 6, p. 949–957, 2010.

MORAIS, E. C. DE et al. Elaboração de cupcake adicionado de farinha de fibra de caju: caracterização físico-química e sensorial. **Brazilian Journal of Food Research**, v. 9, n. 2, p. 1, 2018.

MOUTINHO, I.L.D, BERTGES, L.C, A. R. Prolonged use of the food dye tartrazine (FD & C yellow nº5) and its effects on the gastric mucosa of Wistar rats. **Brazilian journal of biology**, p. 141–145, 2007.

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: 29 Abril. 2022.

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.

NAKAMOTO, K; Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination Compounds; New York: J. Wiley, 1986

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds - Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry**. 6. ed. Hoboken: Wiley, 2009.

OLIVEIRA, A. P. D. S, et al. Consumo de corantes artificiais em balas e chicletes Por crianças de seis a nove anos. **Revista Analytica**, n. 44, p. 79–85, 2010.

OLIVEIRA, F. S. Quantificação do corante amarelo tartrazina em alimentos destinados ao público infantil. 38f. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel de Engenharia de alimentos) - Centro Universitário UNIFACVEST, Lages-SC, 2019.

ONGARATTO, G. C. et al. Cochineal carmine adsorbed on layered zinc hydroxide salt applied on mortadella to improve color stability. **Current Research in Food Science**, v. 4, n. July, p. 758–764, 2021.

OSTROSKI, I.; BARICCATTI, R. A.; LINDINO, C. A. Estabilidade dos corantes Tartrazina e Amarelo Crepusculo em refrigerantes. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 27, n. 2, 2005.

RADHA, A. V.; KAMATH, P. V.; SUBBANNA, G. N. Disorder in layered hydroxides: Synthesis and DIFFaX simulation studies of Mg(OH)₂. **Materials Research Bulletin**,

v. 38(5), p. 731–740, 2003.

RAMESH, T. N., RAJAMATHI, M., KAMATH, P. V. Ammonia Induced Precipitation of Cobalt Hydroxide: Observation of Turbostratic Disorder. **Solid State Sciences**, v. 5, p. 751-756, 2003.

PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Corantes artificiais em alimentos. **Alim Nutr, Araraquara**, v.14, p. 237–250, 2003.

PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Determinação de corantes artificiais por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em pó para gelatina. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 22–26, 2004.

RIBAS, M. C. **Remoção de corantes Têxteis pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir de subprodutos agroindustriais- estudos em batelada e coluna de leito fixo**. 2016. 159f. Tese (Doutorado em Química)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre-RS. 2016.

RIBEIRO, J. S.; VELOSO, C. M. Microencapsulation of natural dyes with biopolymers for application in food: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 112, n. September 2020, 2021.

RODAK, P. C.; PAULISTA, P. F. **Aplicação de lacases na degradação de corantes sintéticos**. 2017. **Aplicação de lacases na degradação de corantes sintéticos**. 2017.62f. Trabalho de Conclusão do Curso (Bacharelado em Química)- Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

SAMUEI, S.; RAD, F. A.; REZVANI, Z. The influence of intercalated dye molecules shape and features on photostability and thermal stability between LDH layers. **Applied Clay Science**, v. 184, p. 105388, 2020.

SILVA, C. P, et al. Avaliação da degradação do Corante Vermelho *Bordeaux* Atráves de processo fotoquímico. **Engenharia Sanitaria Ambiental (Artigo Técnico)**, v. 13 p. 73–77, 2008.

SILVA, I. A, et al. Production of cupcake-like dessert containing microbial biosurfactant as an emulsifier. **PeerJ**, v. 2020, n. 4, p. 1– 23, 2020.

TIWARI, S.; DEB, M. K. Modified silver nanoparticles-enhanced single drop microextraction of tartrazine in food samples coupled with diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopic analysis. **Analytical Methods**, v. 11, n. 28, p. 3552–3562, 2019.

TEIXEIRA, C. G. **Aditivos em alimentos**. Boletim do Centro tropical de Pesquisas e tecnologia de alimentos, p. 1-22, 1969

VIEIRA, P. A. Z. et al. CUPCAKES ADICIONADOS DE FARINHA DE BOCAIÚVA: caracterização físico-química e avaliação sensorial entre crianças. **Revista Da Universidade Vale Do Rio Verde**, v. 15, n. 2, p. 501–513, 2017.

VIOLA, A. G. W. **Desenvolvimento de cupcake funcional a partir da incorporação de produtos das cascas de maracujá (*Passiflora edulis flavicarpa*) e abóbora (*Cucurbita máxima*)**. 2015. 81f. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição) - Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

YOU, Y.; ZHAO, H.; VANCE, G. F. Hybrid organic-inorganic derivatives of layered double hydroxides and dodecylbenzenesulfonate: Preparation and adsorption characteristics. **Journal of Materials Chemistry**, v.12, p.907–912, 2002.

WAWRZKIEWICZ, M.; HUBICKI, Z. Removal of tartrazine from aqueous solutions by strongly basic polystyrene anion exchange resins. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2–3, p. 502–509, 2009.

WYPYCH, F. et al. Exfoliation and immobilization of anionic iron porphyrin in layered double hydroxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 264, n. 1, p. 203–207, 2003.

ZANOTELLI, Natália Cristina. **Suplemento alimentício multifuncional obtido por meio da intercalação de vitaminas em hidroxissais lamelares e posterior adsolubilização de aroma**. 2019. 70f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2019.

ZIMMERMANN, Ademir. **Compósitos de polietileno de alta densidade contendo hidroxissais e hidróxido duplos lamelares intercalados com ânions cloreto e corantes azo**. 2014. 141f. Tese (Doutorado em engenharia e Ciência dos Materiais)- Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais (PIPE), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.