

ANTOCIANINAS: UMA BREVE REVISÃO DAS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS E DA ESTABILIDADE.

ANTHOCYANINS: A BRIEF REVIEW OF STRUCTURAL CHARACTERISTICS AND STABILITY.

Toni Jefferson Lopes^{1*}; Marcelo Fonseca Xavier²; Mara Gabriela Novy Quadri³; Marinho Bastos Quadri⁴

- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA -

RESUMO

O processamento ou armazenamento de alimentos, em muitos casos, produz modificações de coloração a qual deve ser restituída ou recondicionada mediante a adição de corantes apropriados. Usualmente, na indústria de alimentos, utilizam-se corantes de origem sintética. Porém a proibição do vermelho amaranth e de alguns corantes azuis, assim como uma restrição progressiva a que estão sujeitos muitos corantes sintéticos pelas legislações da FAO/OMS, FDA e

ANVISA, contribuíram para estimular a pesquisa de corantes naturais, não tóxicos. Outro aspecto evidenciado nos últimos anos é um crescente interesse por corantes naturais em substituição aos sintéticos, devido às suas potenciais propriedades medicinais e, especialmente aos seus efeitos sobre sistemas biológicos. Portanto, o presente trabalho teve como objetivo principal, realizar uma revisão literária a respeito das características químicas e da estabilidade de um determinado grupo de corantes de origem natural (antocianinas) que pode ser utilizado em alimentos.

Palavras-chave: Corante natural, Antocianina, Estabilidade da cor.

ABSTRACT

In many cases, food processing and storage produces color modifications that are restored with additives. Synthetic colorants are generally used for this purpose. Recent researches have shown that some of these pigments are harmful to human health; so, many papers report different natural alternatives to substitute them. However, the prohibition of the red amaranth and some blue dyes as well as a gradual restriction for many synthetic dyes by the FAO/WHO, FDA and ANVISA (Brazil) have contributed to stimulate the research for no toxic natural dyes. Another aspect evidenced in the last years is an increasing interest for natural dyes because their medicinal properties and effects on biological systems. Therefore, the present work had the objective to realize a literature review about the chemical characteristics and stability of a certain group of natural dyes (anthocyanins) used in the human feeding.

Key-words: Natural dye, Anthocyanin, Colour stability.

INTRODUÇÃO

A utilização de corantes na indústria de alimentos é prática comum, já que a cor e a aparência têm um papel importante na aceitação dos produtos pelo consumidor. Um refrigerante sabor laranja, por exemplo, sem corantes ficaria com a aparência de água pura com gás. A ausência da coloração associada à fruta dificultaria a sua aceitação. Usualmente na indústria de alimentos utilizam-se corantes de origem sintética. Apesar dos corantes sintéticos terem menores custos de produção, maior estabilidade e capacidade tintorial, o que se constata é que, a despeito dessas

vantagens, o número de aditivos sintéticos permitidos nos países desenvolvidos vem diminuindo a cada ano.

No Brasil, em 07.08.1987, a DINAL, pela Portaria número 17, proibiu a utilização dos seguintes corantes sintéticos: Amarelo Ácido, Azul de Indatreno, Vermelho Sólido E, Escarlata GN e Laranja GCN. Apenas os corantes Amarelo Crepúsculo, Azul Brilhante FCF, Bordeaux S ou Amaranth, Eritrosina, Indigotina, Ponceau 4R, Tartrazina e Vermelho 40 tiveram a autorização mantida. Com base nestes aspectos e devido à necessidade de substituir vários corantes artificiais, a indústria de alimentos recorreu a uma série de pigmentos naturais de origem vegetal e animal (ANVISA, 2001).

Existe grande demanda de pesquisas para desenvolver corantes alimentícios a partir de fontes naturais, visando diminuir (ou eliminar), gradativamente, a dependência do uso de corantes alimentícios sintéticos no processamento de alimentos (FRANCIS, 1989).

As antocianinas compõem o maior grupo de pigmentos solúveis em água do reino vegetal segundo BRIDLE & TIMBERLAKE (1997) e são estudadas em todo o mundo como agentes da coloração natural em alimentos, sendo elas as responsáveis pelos tons compreendidos desde a coloração vermelha até a coloração azul em muitas frutas, legumes e hortaliças (MAZZA & MINIATI, 1993).

A principal desvantagem das antocianinas frente aos corantes sintéticos deve-se à mudança de coloração decorrente de reações químicas dos produtos alimentícios, pois as antocianinas possuem grupos cromóforos que são bastante sensíveis às alterações de pH do meio, segundo estudo de ANDERSEN et al. (1998). Durante a preparação e processamento dos alimentos, o conteúdo de antocianinas pode decrescer em até 50%, seja durante a lavagem com água devido à sua solubilidade ou pela remoção de porções dos alimentos que sejam ricas em flavonóides.

Portanto, o presente trabalho teve como objetivo principal, realizar uma revisão literária a respeito das características e da estabilidade de um determinado grupo de corantes de origem natural (antocianinas) que pode ser utilizado em alimentos.

Antocianinas:

O termo antocianina é de origem grega (*anthos*, uma flor, e *kyanos*, azul escuro). Após a clorofila, as antocianinas são o mais importante grupo de pigmentos de origem vegetal (HARBORNE & GRAYER, 1988). Compõem o maior grupo de pigmentos solúveis em água do reino vegetal e são encontradas em maior quantidade nas angiospermas (BRIDLE & TIMBERLAKE, 1997).

^{1*}Engenheiro de Alimentos, Doutor em Engenharia Química – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos - CPGENQ - UFSC Campus Universitário, Caixa-Postal: 476 CEP: 88040-900 Florianópolis SC. Email: lopes@eng.ufsc.br

As funções desempenhadas pelas antocianinas nas plantas são variadas: antioxidantes, proteção à ação da luz, mecanismo de defesa e função biológica. As cores vivas e intensas que elas produzem têm um papel importante em vários mecanismos reprodutores das plantas, tais como a polinização e a dispersão de sementes.

A estrutura química básica das antocianinas é baseada em uma estrutura policíclica de quinze carbonos, mostrada na Figura 1 (LÓPEZ et al., 2000):

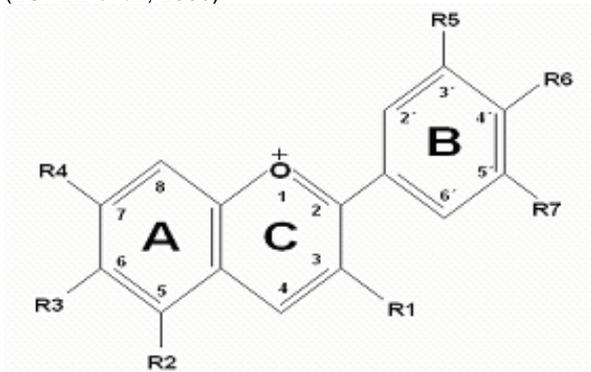


Figura 1 - Estrutura química das antocianinas (LÓPEZ, et al., 2000).

NARAYAN et al (1999), descrevem que as antocianinas são um potente antioxidante comparado com antioxidantes clássicos como butilato hidroxi anisol, butilato hidroxi tolueno e alfa tocoferol (vitamina E). Este agente natural, quando adicionado a alimentos, além de conferir a coloração aos

alimentos propicia a prevenção contra auto-oxidação e peroxidação de lipídeos em sistemas biológicos.

Estrutura química das antocianinas:

As antocianinas são as principais responsáveis por inúmeras tonalidades de cores encontradas em flores, frutas e folhas (BOBBIO & BOBBIO, 1995 e MAZZA & MINIATI, 1993). Na Tabela 1, são mostradas as estruturas químicas das antocianinas e algumas fontes naturais das mesmas. Nas plantas que fazem parte da alimentação, as antocianinas se encontram difundidas, no mínimo em 27 famílias, 73 gêneros e numa grande variedade de espécies (BRIDLE & TIMBERLAKE, 1997).

Equilíbrio químico das antocianinas em solução aquosa:

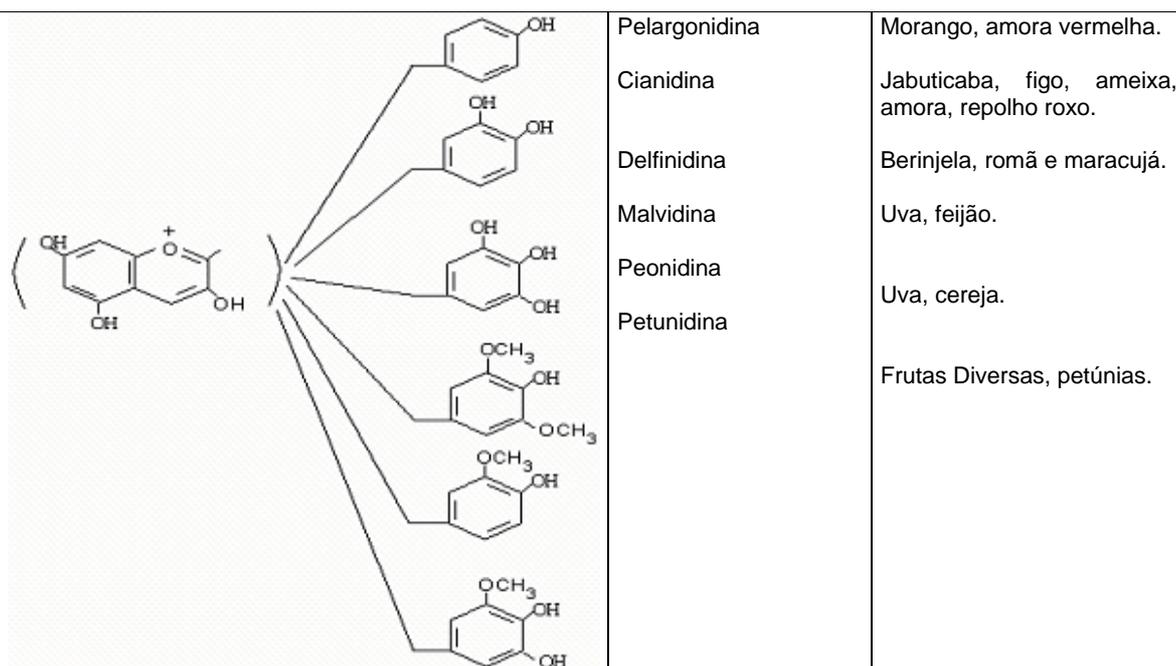
Em solução aquosa, as antocianinas se encontram comumente na forma de uma mistura de diferentes estruturas químicas em equilíbrio: cátion *flavilium* (vermelho), base anidra quinoidal (azul), pseudo-base carbitol (incolor), e chalcona (incolor ou levemente amarela). A pH abaixo de 2, as antocianinas apresentam-se basicamente na forma catiônica; com o aumento do pH, ocorre uma rápida desprotonação para formar a base quinoidal. Em meio aquoso a hidratação do cátion *flavilium* leva ao equilíbrio entre a forma carbitol e chalcona. À temperatura ambiente, e em meio levemente acidificado, o equilíbrio entre as formas carbitol e chalcona é muito lento e leva horas para ser atingido. O aumento da temperatura desloca o equilíbrio na direção da formação da base chalcona (HEREDIA et al., 1998).

As quatro formas de equilíbrio das antocianinas em solução são mostradas na Figura 2.

As constantes de equilíbrio associadas com as transformações que ocorrem nas antocianinas em solução aquosa são expressas na Tabela 2.

Tabela 1 - Estruturas, nomes e fontes na natureza das principais antocianinas.

Estrutura do cátion <i>flavilium</i>	Estrutura do Anel B	Nome	Encontrado em
--------------------------------------	---------------------	------	---------------



Fonte: BOBBIO & BOBBIO (1995)

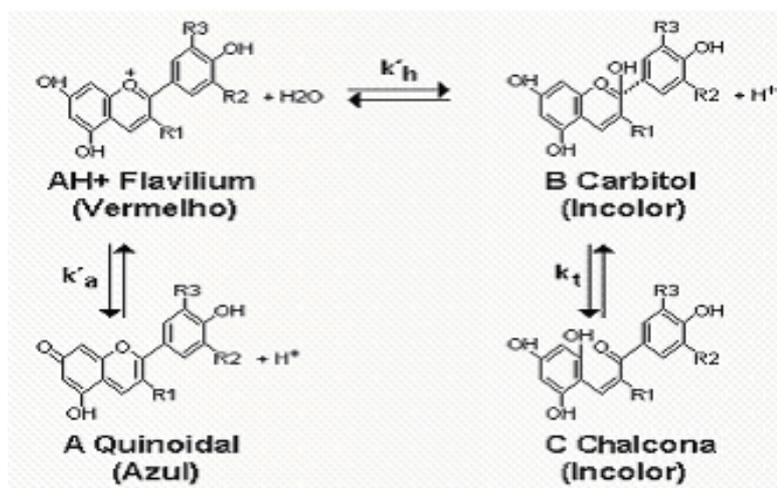
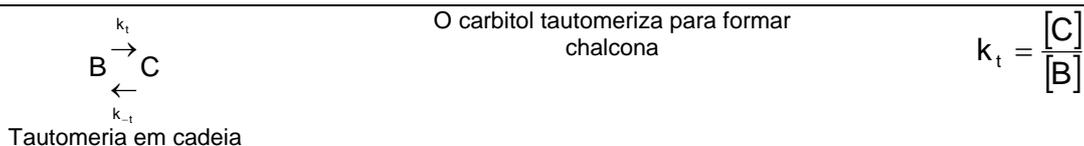


Figura 2 - Equilíbrio das antocianinas em solução aquosa (IACOBUCCI & SWEENI, 1983).

Tabela 2 - Constantes de equilíbrio para as antocianinas em solução aquosa.

Tipo de equilíbrio	Reação	Constante de equilíbrio
$\text{AH}^+ \xrightleftharpoons[k_{-a}]{k_a} \text{A} + \text{H}^+$ <p>Ácido-base</p>	Desprotonação do cátion <i>flavilium</i> , formando base quinoidal	$k_a = \frac{[\text{A}] \cdot a_{\text{H}^+}}{[\text{AH}^+]}$
$\text{AH}^+ + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_{-h}]{k_h} \text{B} + \text{H}^+$ <p>Hidratação</p>	Hidratação do cátion <i>flavilium</i> , formando carbitol	$k_h = \frac{[\text{B}] \cdot a_{\text{H}^+}}{[\text{AH}^+]}$



As soluções contendo pigmentos com pH acima de 7,0, gradualmente mudam a coloração de tonalidade azul para amarela, como um resultado indireto da formação de chalcona, via fissão do anel da anidrobasa (HRAZDINA, 1977).

Estabilidade da cor das antocianinas:

Naturalmente a coloração das antocianinas é diretamente influenciada pela substituição dos grupos hidroxila e metoxila na molécula. Incrementos no número de grupos hidroxila tendem a tornar a coloração azulada. Na direção contrária, incrementos no número de grupos metoxilas aumentam a intensidade do vermelho (LÓPEZ et al., 2000).

A presença de um ou mais grupos acila na molécula de antocianina inibe a hidrólise do cátion *flavilium* (vermelho) para a formar a base carbitol (incolor), permitindo a formação preferencial da base quinoidal (azul), resultando em pigmentos menos sensíveis às mudanças de pH (ou seja, eles mantêm a coloração em meio levemente acidificado a neutro), segundo observado por BRIDLE & TIMBERLAKE (1997).

DANGLES et al. (1993) quantificaram este efeito usando pelargonidina 3-soforosídeo-5-glucosídeo acilada com ácido cafeico, evidenciando que os valores de pK_h , onde pK_h é a constante de hidratação, aumentaram com o aumento da acilação, confirmando que os pigmentos tornaram-se mais resistentes à reação de hidratação que leva a formação de carbitol (forma incolor) e portanto, intrinsecamente mais coloridos (para um dado valor de pH).

Os pigmentos acilados são mais estáveis do que seus análogos não acilados (SAITO et al., 1995). Com todos estes fatos em mente, não surpreende a gama de colorações observadas na natureza que é produzida a partir da estrutura das antocianinas (LÓPEZ et al., 2000).

Diversos fatores interferem na estabilidade das antocianinas, e vários exemplos de estudos a respeito são encontrados na literatura. Portanto, é primordial definir as condições de obtenção do pigmento, de forma que o mesmo apresente o mínimo de alterações em suas características.

A estabilidade das antocianinas é maior sob condições ácidas, mas pode ocorrer degradação por vários mecanismos, iniciando com perda da cor, seguida do surgimento de coloração amarelada e formação de produtos insolúveis. A estabilidade da cor de antocianinas é dependente da estrutura e da concentração dos pigmentos, além de fatores como o pH, a temperatura e a presença de oxigênio.

Efeito do pH sobre a estabilidade da cor

A sensibilidade ao pH é o principal fator limitante no processamento e utilização das antocianinas, afetando a cor e a estabilidade química. Em soluções ácidas, a antocianina é vermelha, mas com o aumento do pH a intensidade de cor diminui. Em solução alcalina, a cor azul é obtida, porém é instável (MAZZA & BROUILLARD, 1987). Esta instabilidade foi observada por JACKMAN et al. (1987) quando do tratamento com calor ou devido ao armazenamento em que a antocianina manifestou mudança da pigmentação do azul para o amarelo.

A relação entre a estabilidade das antocianinas com o pH é relatada em estudos com pigmentos extraídos do capim

gordura (*Mellinis minutiflora*) (STRINGHETA, 1991), da batata doce roxa (CASCON et al, 1984) e do repolho roxo (*Brassica oleracea*) (XAVIER, 2004).

CHIGURUPATI et al. (2002) demonstram que o corante de repolho roxo pode ser utilizado como indicador de pH em formulações farmacêuticas. Em baixos valores de pH (meio ácido) apresenta a coloração vermelha e em pH básico apresenta coloração azul escura. Esta mudança de coloração se demonstrou reversível ao pH e temperatura.

Influência da Copigmentação

A copigmentação intermolecular entre antocianinas, juntamente com outros compostos, produz um aumento na intensidade da cor e um deslocamento no comprimento máximo de absorção (efeito batocrômico). Vários compostos atuam como copigmento de antocianinas, tais como: aminoácidos, ácidos orgânicos, flavonóides, alcalóides (MAZZA & BROUILLARD, 1987). A presença de flavonóides não antocianínicos podem proteger as antocianinas contra a degradação. Um exemplo é relatado por STRINGHETA (1991), onde o aumento da quantidade de ácido tânico propiciou um acréscimo proporcional na estabilidade das antocianinas presentes, com uma redução significativa nos seus níveis de degradação.

Luz

Os resultados obtidos por STRINGHETA (1991) indicam que o efeito destruidor da luz se faz sentir nas antocianinas presentes no capim gordura, com considerável intensidade, mas também este efeito está estreitamente ligado ao efeito do pH. DIRBY et al. (2001) e CARLSEN & STAPELFELDT (1997) determinaram a quantidade aparente de foto-branqueamento de antocianinas oriundas do repolho roxo e do fruto do sabugueiro, respectivamente. Foi observada a baixa sensibilidade à foto-degradação para valores de pH 3,0 a 3,8.

Temperatura

A temperatura é outro fator importante na estabilidade das antocianinas porque à medida que se submete a solução de antocianinas a uma temperatura superior à ambiente (25°C), a sua degradação é maior, mesmo quando complexadas com ácido tânico, e esta degradação é ainda mais acentuada quando se aumenta o pH do meio (STRINGHETA, 1991).

A estabilidade das antocianinas frente à temperatura é influenciada pelo grau de acilação. SAPERS et al. (1981) realizou estudos comparativos da estabilidade com a temperatura de cultivares de repolho roxo em relação a concentrados de amora e beterraba vermelha em solução tampão de pH 3,0. Quando submetidas à temperatura de 100°C ocorre a diminuição da absorbância no transcorrer dos primeiros 30 minutos para as três soluções. Porém, as cultivares de repolho roxo apresentaram um grau mais elevado de estabilidade ao calor quando comparadas às soluções de concentrado de amora e beterraba vermelha. BRIDLE &

TIMBERLAKE (1997) e CHIGURUPATI et al. (2002) afirmam que a ocorrência extensiva de acilação nos pigmentos do repolho roxo confere a estes características superiores na estabilidade e na cor.

VAN BUREN et al. (1968) relatam que os vinhos que continham pigmento acilado mantiveram sua cor inalterada por um período de 6 dias numa temperatura de 50°C. DIRBY et al. (2001) estudaram a estabilidade térmica de antocianinas em pH 3,0 usando solução tampão *Mcllvaine* para quatro diferentes extratos de antocianinas, na faixa de temperatura de 25 a 80°C. Neste trabalho, o grau de estabilidade apresentado pelo extrato de repolho roxo apresentou melhores resultados do que os extratos da groselha negra, da casca de uva e do fruto do sabugueiro. Portanto, a excelente estabilidade térmica das antocianinas do repolho roxo permite o tratamento térmico de produtos coloridos com pequena perda de coloração.

Presença de Metais

As antocianinas em presença de cátions de alumínio, ferro e outros metais formam produtos insolúveis. Estes produtos, em relação às antocianinas livres, principalmente no caso do alumínio, apresentam maior estabilidade frente a fatores como calor, pH e oxigênio (BOBBIO & BOBBIO, 1995).

O efeito do acréscimo da concentração de íons de Fe^{+++} ($FeCl_3$) na solução de antocianina presentes no capim gordura, relatado por STRINGHETA (1991), promoveu uma redução significativa na absorvância (0,810 – 0,380). Porém, o complexo ácido tânico-antocianina, a pH 2,0, sofre pouca alteração com a adição de Fe^{+++} . Também foi estudado o efeito do Cu^{++} ($CuCl_2$), constatando que a presença de íons metálicos pode alterar o padrão espectral da cor das antocianinas na região do espectro visível, podendo também formar precipitado por reação com os metais, efeito este acentuado à medida que se eleva o pH do meio de 2,0 para 4,0.

Oxigênio

A presença de oxigênio no meio também é um fator significativo na degradação de antocianinas, mesmo na ausência de luz, em todos os valores de pH. Esta degradação ocorre através de um mecanismo de oxidação direta ou indireta dos constituintes do meio que reagem com as antocianinas. Precipitados e desenvolvimento de turbidez em sucos de frutas podem ser resultado da oxidação direta da base carbinol de antocianinas (JACKMAN & SMITH, 1992).

DARAVINGAS & CAIN (1968), estudando a degradação do pigmento do suco de framboesa, constaram que o segundo fator em ordem de importância, após o pH, na degradação do pigmento, era a presença do oxigênio molecular. Em todos os sistemas estudados, quando o nitrogênio foi usado em substituição ao oxigênio, a estabilidade da antocianina foi aumentada.

Concentração de corante

A concentração de antocianinas afeta na manutenção da cor. Estudos como o realizado por CHIGURUPATI et al. (2002) e LOPES (2002) reportam que ocorre mudança de coloração nas soluções de antocianinas proveniente do repolho roxo devido à variação de pH. Este “deslocamento” leva à degradação em baixas concentrações (0,015% p/v) e ao surgimento de coloração amarelada.

Extração, purificação e caracterização química de antocianinas:

As antocianinas são moléculas polares devido à presença de grupos substituintes (hidroxilas, carboxilas e metoxilas) e glicosilas residuais ligados aos seus anéis aromáticos. Conseqüentemente, elas são mais solúveis em água do que em solventes não-polares. Porém, dependendo das condições do meio, as antocianinas podem ser solúveis em éter. Estas características ajudam na extração e separação das antocianinas (HARBORNE, 1988).

Processos extrativos para antocianinas

Métodos convencionais de extração de pigmentos usualmente empregam ácido clorídrico diluído em metanol. Metanol contendo 0,001% v/v HCl mastra-se mais efetivo, porém o HCl é corrosivo e o metanol é tóxico para o ser humano; conseqüentemente, os pesquisadores que trabalham com alimentos preferem outros sistemas de extração (LOPES et al., 2000).

É recomendado usar ácidos fracos (acético, fórmico, perclórico) durante as extrações e monitorar a acidez durante o processo. Com metanol, o ácido cítrico é o mais efetivo ácido orgânico, seguido pelos ácidos tartárico, fórmico, acético e propiônico, nesta ordem; com água, os melhores ácidos são ácido acético, cítrico, tartárico e hidrocloreídrico (BRIDLE & TIMBERLAKE, 1997; XAVIER, 2004; HARBORNE & GRAYER, 1988).

O processo de extração de antocianinas de uvas em leito fixo, adotando metanol como solvente, foi estudado por MANTELL et al. (2002). Recentemente, um processo de extração aquosa para antocianinas de girassol foi avaliado. Foi demonstrado que a extração com água sulfurada (1000 ppm SO_2) é melhor que a extração tradicional com etanol:ácido acético:água. Também foi demonstrado que 1 hora de extração foi suficiente para alcançar a extração completa dos pigmentos. Desta forma, sugeriu-se que uma das possíveis razões para a melhora na extração com SO_2 está na interação das antocianinas com os íons HSO_3^- , os quais aumentam a solubilidade e difusão das antocianinas através da parede celular (GAO & MAZZA, 1996).

A EMBRAPA, através de GUIMARÃES et al (1984), realizou um estudo utilizando processos de extração de antocianinas de resíduos do processamento de uvas para obtenção de suco. Os métodos de extração utilizados foram a imersão e a percolação com etanol:ácido clorídrico e água:dióxido de enxofre.

HILTON et al. (1982) descrevem um processo para a estabilização e purificação de extratos de antocianina. O processo de purificação do extrato de antocianinas submete o extrato a ultrafiltração ou diálise usando uma membrana semipermeável para separar os componentes de baixo peso molecular, retendo os pigmentos de antocianina. O extrato concentrado é submetido à troca iônica para remover os íons presentes. O extrato final obtido possui grande estabilidade e reduzido potencial para o crescimento de leveduras.

Em uma patente publicada pelo INETI (1994), é descrito um processo de preparação de concentrados antocianínicos para uso nas indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética. O processo é caracterizado por usar água acidificada com ácido cítrico (pH 1,0 a 3,0) para extração, possuir uma etapa intermediária de tratamento enzimático (24 horas à temperatura ambiente) para redução do teor de açúcares, seguido de filtração e/ou centrifugação para eliminar as

impurezas sólidas e concentração a pressão reduzida (secagem em *spray dryer*). O extrato purificado apresenta um teor de açúcares inferior a 1%.

Separação e Purificação de extratos antociânicos:

Na literatura pouco material foi encontrado sobre a separação e purificação de antocianinas com o objetivo de obter um extrato livre de algum componente indesejável, como açúcares. A purificação por adsorção-dessorção é um método relativamente simples para separar tais materiais, das antocianinas. Este processo foi estudado por KRAEMER-SCHAFHLATER et al. (1998) para purificar um extrato antociânico. Um extrato livre de açúcares, ácidos e proteínas foi obtido, sendo que os materiais que apresentaram melhores resultados foram Serdoit PAD IV e Amberlite XAD-7. LOPES (2002) estudou a purificação de antocianinas do extrato de repolho roxo por meio da adsorção em argilas em sistemas batelada e em coluna, reduzindo em cerca de 80% o total de açúcares iniciais.

Em geral, os estudos de separação de antocianinas são feitos com o objetivo de separar e identificar cada antocianina presente no extrato. Para tanto a purificação de antocianinas é conduzida por técnicas cromatográficas, especialmente pela cromatografia em papel (JACKMAN et al., 1987; TERAHARA et al., 1989; SHI et al., 1992a).

Outras técnicas alternativas de cromatografias foram extensivamente estudadas. FOSSEN & ANDERSEN (1996), ANDERSEN & FOSSEN (1995) e SHI et al. (1992a) estudaram a separação e purificação das antocianinas por cromatografia de camada delgada. A cromatografia em coluna aberta utilizou diversos adsorventes tais como Sephadex LH-20 (FOSSEN et al., 1996; DRABENT et al., 1999), Amberlite XAD-7 (TORSKANGER POLL et al., 1999), Amberlite CG-50 (SHI et al., 1992b), sílica (LEWIS et al., 1995), Polivinilpirrolidona (PVP) (LIN & HILTON, 1980), alumina (LIN & HILTON, 1980), Dowex 50W-X4 (TREVISAN et al., 1972) e Duolite ES-861 (SHI et al., 1992b).

A cromatografia gasosa (PRICE & WROLSTAD, 1995) e a separação por eletroforese (LIN & HILTON, 1980) de antocianinas, assim como as outras técnicas citadas pela maioria dos autores, não apresentam poder de resolução que supere a cromatografia em papel. Atualmente, a cromatografia líquida de alta eficiência vem se destacando como um processo rápido e eficiente para separar e isolar pigmentos antociânicos do extrato bruto.

Caracterização por Espectroscopia:

Em geral, a cor é avaliada por espectrometria. Pigmentos isolados foram estudados pela espectroscopia UV-visível. Todos os flavonóides mostram alta absorbância na faixa de 250 a 270 nm (região UV) e, particularmente as antocianinas, têm uma intensa absorção na faixa de 520 a 560 nm (região visível). Isto têm sugerido que a absorção UV pode ser atribuída principalmente ao anel A, enquanto que a absorção visível deve-se ao pirano e ao anel B (Figura 1). A absorção na região visível é a melhor ferramenta para observar o efeito de copigmentação: os espectros visíveis das antocianinas mostram um efeito hipercromico, aumentando a intensidade do máximo observado e resultando em amostras mais coloridas, acompanhadas de um deslocamento batocromico (deslocamento da posição do máximo de absorbância para um comprimento de onda menor) causado pelo efeito de solvatação (BROUILLARD, 1983 e BROUILLARD et al., 1991).

CONCLUSÕES

As antocianinas são uma importante alternativa para a substituição gradativa dos corantes sintéticos pois são abundantes na natureza, apresentam um amplo espectro de cores e, também devido aos efeitos benéficos à saúde humana. O maior limitante para o uso das antocianinas é a sua menor estabilidade, quando comparada aos corantes sintéticos.

As antocianinas são solúveis apenas em meios aquosos e sofrem mudança de cor em função do pH, restringindo o seu uso em produtos como sorvetes, geléias, vinhos, etc. A estabilidade da cor das antocianinas é afetada por diversos fatores como pH, copigmentação, luz temperatura, metais, oxigênio, fatores estes que devem ser monitorados após processamento para garantir uma melhor conservação do aspecto sensorial dos produtos.

Avaliar a potencialidade dos processos de extração, purificação e utilização em alimentos permanece ainda um campo aberto à investigação científica.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Fonte de pesquisa referente à legislação (resoluções sobre produtos alimentícios)**. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/mercosul/alimentos/51_00.htm> Acesso em: 11.2001
- ANDERSEN, O.M.; CABRITA, L.; FOSSEN, T., et al. Colour and stability of pure anthocyanins influenced by pH including the alkaline region, **Food Chemistry**, v.63, n.4, p. 435-440, 1998.
- ANDERSEN, O.M.; FOSSEN, T. Anthocyanins with an unusual acylation pattern from stem of *Allium victorialis*. **Phytochemistry**. v.40, n.6, p. 1809-1812, 1995.
- BOBBIO, P.A.; BOBBIO, F.O. **Química do processamento de alimentos: pigmentos**. 2ª ed., Campinas: Varela, 1995, p 105-120.
- BRIDLE, P.; TIMBERLAKE, C.F. Anthocyanins as natural food colours – selected aspects. **Food Chemistry**, v.58, n.1-2, p.103-109, 1997.
- BROUILLARD R.; WIGAND M.C.; DANGLES O., et al. pH and solvent effects on the copigmentation reaction of malvin with polyphenols, purine and pyrimidine derivatives. **Journal Chemical Society Perkin Trans**. v.2, p.1235-1241, 1991.
- BROUILLARD, R., The *in vivo* expression of anthocyanin colour in plants, **Phytochemistry**, v.22, p.1311–1323, 1983.
- CARLSEN, C.; STAPELFELDT, H. Light sensitivity of elderberry extract. Quantum yields for photodegradation in aqueous solution. **Food Chemistry**, v. 60, p. 383-387, 1997.
- CASCON, S.C.; CARVALHO, M.P.M.; MOURA, L.L., et al. **Corantes de batata doce roxa para uso em alimentos**. EMBRAPA, 1994. 25 p. (Boletim de pesquisa, 09)
- CHIGURUPATI, N.; SAIKI, L.; GAYSER JR., C., Evaluation of red cabbage dye as a potential natural color for pharmaceutical use. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 241, p. 293-299, 2002.
- DANGLES O.; SAITO N.; BROUILLARD R., et al. Kinetic and thermodynamic control of flavylum hydration in the pelargonidin-cinnamic acid complexation. Origin of the extraordinary flower color diversity of *Pharbitis nil*, **Journal American Chemical Society**, v.115, p.3125- 3132, 1993.

- DARAVINGAS, G.; CAIN, R.F. Thermal degradation of black raspberry anthocyanin pigments in model system, **Journal of Food Science**, v. 33, p.138-142, 1968.
- DIRBY, M.; WESTERGAARD, N.; STAPELFELDT, H., et al. Light and heat sensitivity of red cabbage extract in soft drink model systems. **Food Chemistry**, v. 72, p.431-437, 2001.
- DRABENT, R.; PLISZKA, B.; OLSZEWSKA, T., et al. Fluorescence properties of plant anthocyanin pigments. I. Fluorescence of anthocyanins in Brassica oleracea L. extracts. **Journal of Photochemistry Photobiology B: Biology**, v.50, p. 53-58, 1999.
- FOSSSEN, T.; ANDERSEN, O.M., Characteristic anthocyanin pattern from onions and others *Allium* sp. **Journal of Food Science**, v.61, n.4, p.703-706, 1996.
- FRANCIS, F.J., Food Colorants: anthocyanins, **Critical Reviews Food Science Nutrition**, v.28, n.4, p.273-314, 1989.
- GAO, L.; MAZZA, G., Extraction of anthocyanin pigments from purple sunflower hulls, **Journal of Food Science**, v.61, p.600-603, 1996.
- GUIMARÃES, I.S.S.; CARVALHO, M.P.M.; SUNDFELD, E., et al. **Corantes naturais para alimentos: antocianinas de cascas de uvas**. EMBRAPA, 1984. 29 p. (Boletim de pesquisa, 11)
- HARBORNE, J.B.; GRAYER, R.J., The anthocyanins. In: **The flavonoids: advances in research since 1980**. Chapman & Hall, London, 1988, p. 1-20.
- HARBORNE, J.B., The flavonoids: recent advances, in: **Plant Pigments**, Academic Press, London, 1988, p.298-343.
- HEREDIA, F.J.; FRANCIÁ-ARICHA, E.M.; RIVAS-GONZALO, J.C., et al. Chromatic characterization of anthocyanins from red grapes-I. PH effect, **Food Chemistry**, v.63, n.4, p.491-498, 1998.
- HILTON, B.W.; LIN, R.I.; TOPOR, M.G., et al. **Processed anthocyanin pigment extracts**, Patente americana 4.320.009, 1982.
- HRAZDINA, G.; IREDALE, H.; MATTICK, L.R. et al. Anthocyanin composition of Brassica oleracea cv. Red Danish. **Phytochemistry**, v.16, n. 2, p. 297-299, 1977.
- IACOBUCCI, G.A.; SWEENEY, J.G., **The chemistry of anthocyanins, anthocyanidins and related flavylum salts**, Tetraedron, v.39, p. 3005-3038, 1983.
- INETI – Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial, **Processo de preparação de concentrados da baga de sabugueiro e outras matérias primas vegetais para utilização como corante em produtos alimentares, cosméticos e farmacêuticos**, Patente Portuguesa 98517B, 1994.
- JACKMAN, R.L.; SMITH, J.L. **Anthocyanins and betalains**. In: HENDRY, G.A.F. and HOUGHTON, J.D. Natural Food Colorants. London: Blackie Academic. p.183-241, 1992.
- JACKMAN, R.L.; YADA, R.Y.; TUNG, M.A., et al. Anthocyanins as food colorants. - A Review. **Journal Food Biochemistry**, v.11, p.201-247, 1987.
- KRAEMER-SCHAFHALTER, A.; FUCHS, H.; PFENHAUSER, W., et al. Solid-phase extraction (SPE). A comparison of 16 materials for the purification of anthocyanins from Aronia melanocarpa var. Nero. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 78, p. 435-440, 1998.
- LEWIS, C.E.; WALKER, J.R.L.; LANCASTER, J.E. et al. Effect of polysaccharides on the colour of anthocyanins. **Food Chemistry** v. 54, p. 315-319, 1995.
- LIN, R.I. HILTON, B.W. Purification of commercial grape pigment. **Journal of Food Science**, v.45, p. 297-306, 1980.
- LOPES, R.M.; OLIVEIRA, T.T.; NAGEM, T.J., et al. Flavonóides, **Biotecnologia, Ciência & Desenvolvimento**, v. 3, n.14, p.18-22, 2000.
- LOPES, T.J., **Adsorção de antocianinas de repolho roxo em argilas**. Florianópolis, 2002, 121p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina.
- LÓPEZ O.P.; JIMÉNEZ A.R.; VARGAS F.D. et al. Natural pigments: carotenoids, anthocyanins, and betalains – characteristics, biosynthesis, processing, and stability, **Critical Reviews Food Science Nutrition**, v.40, n.3, p.173-289, 2000.
- MANTELL C.; RODRIGUEZ M.; MARTINEZ DE LA OSSA, E., et al. Semi-batch extraction of anthocyanins from red grape pomace in packed beds: experimental results and process modeling **Chemical Engineering Science** v.57, p.3831-3838, 2002.
- MAZZA, G.; BROUILLARD, R. Recent developments in the stabilization of anthocyanins in food products. **Food Chemistry**, v.25, p. 207-225, 1987.
- MAZZA, G.; MINIATI, E., **Anthocyanins in fruits, vegetables, and grains**. CRC Press, London, 1993, 362 p.
- NARAYAN, M.S.; AKHILENDER NAIDU, K.; RAVISHANKAR, G.A., et al. Antioxidant effect of anthocyanin on enzymatic and non-enzymatic lipid peroxidation. **Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids**, v. 60, n.1, p. 1-4, 1999.
- PRICE, C.I.; WROLSTAD, R.E. Anthocyanin pigments of Royal Okanogan Huckleberry juice. **Journal of Food Science**, v. 60, n.2, p. 369-374, 1995.
- SAITO, N.; KU, M.; TATSUZAWA, F., et al. Acylated cyanidin glycosides in the purple-red flowers of *Bletilla striata*, **Phytochemistry**, v.40, p.1521-1529, 1995.
- SAPERS, G.M.; TAFFER, I.; ROSS, L.R. et al. Functional properties of a food colorant prepared from red cabbage. **Journal of Food Science**, v. 46, p. 105-109, 1981.
- SHI, Z.; BASSA, I.A.; GABRIEL, S.L., et al. Anthocyanin pigments of sweet potatoes – *Ipomoea batatas*. **Journal of Food Science**, v.57, n.3, p. 755-757, 1992a.
- SHI, Z.; LIN, M.; FRANCIS, F.J. Anthocyanins of *Tradescantia pallida*: Potential food colorants. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 3, p. 761-765, 1992b.
- STRINGHETA, P.C.; **Identificação da estrutura e estudo da estabilidade das antocianinas extraídas da inflorescência de capim gordura (*Melinis minutiflora*, Pal de Beauv.)**, Campinas, 1991, 138 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – UNICAMP.
- TERAHARA, N.; SHIOJI, T.; TOKI, K., et al. Malonylated anthocyanins in Verbena flowers. **Phytochemistry**, v. 28, n.5, p. 1507-1508, 1989.
- TORSKANGERPOLL, K.; FOSSSEN, T.; ANDERSEN, O.M., et al. Anthocyanins pigments of tulips. **Phytochemistry**, v. 52, p. 69-80, 1980.
- TREVISAN, L.V.; BOBBIO, P.A.; BOBBIO, F.O., et al. Anthocyanins organic acids and carbohydrates of *Mirrciaria jabotica*, Berg. **Journal of Food Science**, v. 37, n.6, p.818-819, 1972.
- VAN BUREN, J.P.; BERTINO, J.J.; SON, W.B., et al. Stability of wine anthocyanins on exposure to heat and light. **American Journal Enology & Viticulture**, v. 19, n. 3, p. 147, 1968.
- XAVIER, M.F. **Estudo da extração de antocianinas em colunas recheadas**. Florianópolis, 2004, 120 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina.