

# Síntese e caracterização de hidroxissais lamelares de zinco intercalados com antocianinas extraídas da uva *BRS Magna*

## Synthesis and characterisation of layered zinc hydroxysalts intercalated with anthocyanins extracted from *BRS Magna* grapes

Tiago Cavalcante Cerqueira Haefliger, Edimir Andrade Pereira, Leandro Zatta<sup>†</sup>

*Departamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Brasil*

<sup>†</sup>**Autor correspondente:** leandrozatta@utfpr.edu.br

### Resumo

O estudo e a aplicação de corantes naturais têm ganhado crescente relevância devido à demanda por alternativas sustentáveis e menos tóxicas em relação aos corantes e pigmentos sintéticos. Neste trabalho, foram sintetizados e caracterizados hidroxissais lamelares de zinco (HSL) intercalados com antocianinas extraídas da uva *BRS Magna*, com o objetivo de melhorar a estabilidade desses compostos. Os HSL são materiais capazes de promover interações entre a matriz inorgânica (lamelas) e espécies orgânicas, resultando em propriedades distintas das dos precursores e possibilitando novas aplicações para o material híbrido. O processo envolveu a preparação de um extrato de antocianinas, seguido da síntese dos precursores dos HSL por co-precipitação. Posteriormente, a intercalação das antocianinas foi realizada por meio de troca aniônica, seguida da caracterização dos materiais obtidos. A formação dos HSL foi confirmada por difratometria de raios X (DRX) pelo deslocamento de alguns picos, e a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) evidenciou a intercalação das antocianinas devido a presença de vibrações características. Análises termogravimétrica (TGA) e térmica diferencial (DTA) revelaram mudanças no perfil de estabilidade térmica dos materiais híbridos. Os resultados indicam o potencial dos HSL de zinco como matrizes estabilizadoras de antocianinas, promovendo o desenvolvimento de novos materiais pigmentários com possíveis aplicações em diversas áreas.

### Palavras-chave

Antocianinas • BRS Magna • Corantes naturais • Hidroxissais lamelares de zinco • Troca aniônica

### Abstract

The study and application of natural dyes have gained increasing relevance due to the demand for sustainable and less toxic alternatives to synthetic dyes and pigments. In this work, layered zinc hydroxysalts (LHS) intercalated with anthocyanins extracted from *BRS Magna* grapes were synthesized and characterized, with the aim of improving the stability of these compounds. LHS are materials capable of promoting interactions between the inorganic matrix (layer) and organic species, resulting in properties distinct from those of the precursors and enabling new applications for the hybrid material. The process involved the preparation of an anthocyanin extract, followed by the synthesis of LHS precursors via co-precipitation. Subsequently, anthocyanins were intercalated through anionic exchange, followed by the characterization of the resulting materials. The formation of HSL was confirmed by X-ray diffraction (XRD) by the displacement of some peaks, and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) evidenced the intercalation of anthocyanins due to the presence of characteristic vibrations.

Thermogravimetric (TGA) and differential thermal (DTA) analyses revealed changes in the thermal stability profile of the hybrid materials. The results indicate the potential of zinc LHS as matrices for stabilizing anthocyanins, promoting the development of new pigmentary materials with potential applications in various fields.

## Keywords

Anthocyanins • BRS Magna • Natural dyes • Zinc layered hydroxysalts • Anionic exchange

## 1 Introdução

A aceitação de produtos alimentícios está fortemente associada à sua aparência, o que incentiva a adição de corantes para realçar sua coloração [1]. Devido à sua elevada capacidade de pigmentação, uniformidade, estabilidade e baixo custo, os corantes artificiais frequentemente se mostram mais viáveis que os corantes naturais [2]. No entanto, há controvérsias quanto aos possíveis efeitos negativos do consumo de corantes artificiais para a saúde humana. Embora se acredite que, em baixas concentrações, esses aditivos não representem riscos significativos, o acúmulo na dieta humana gera preocupações, principalmente devido à flexibilidade da legislação e à ampla utilização desses compostos em produtos de consumo popular [3].

No Brasil, diversos corantes artificiais foram banidos devido a evidências de riscos associados ao seu consumo, como o amarelo ácido, azul de indatreno, vermelho sólido E, escarlata GN e laranja GCN, entre outros [4]. Por outro lado, corantes como amaranto, eritrosina e tartrazina continuam regulamentados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), apesar de apresentarem potenciais efeitos toxicológicos e mutagênicos. Esses compostos podem desregular o metabolismo humano, inibir a atividade enzimática [5] e aumentar a incidência de transtornos de neurodesenvolvimento em crianças [6].

Uma alternativa ao uso de corantes artificiais sintéticos é a adoção de corantes naturais, que são materiais inócuos, extraídos de fontes animais ou vegetais. Quando adequadamente manipulados, os corantes naturais podem desempenhar as mesmas funções dos artificiais, sem os riscos associados, e podem até mesmo ser benéficos à saúde devido às suas propriedades antioxidantes [7]. Isso, aliado ao crescente aumento das restrições ao uso de corantes artificiais, gera uma demanda pelo aprimoramento das propriedades dos corantes naturais, visando expandir suas aplicações em produtos com alta biocompatibilidade [8].

Entre os corantes naturais, as antocianinas se destacam principalmente devido à sua capacidade antioxidante, que pode auxiliar no combate a tumores e promover benefícios à saúde humana [9]. O termo “antocianina” deriva do grego “*anthos*” (flor) e “*kyanos*” (azul), originalmente utilizado para descrever a centáurea azul (*Centaurea cyanus*) [10]. Essas antocianinas são pigmentos naturais encontrados principalmente em angiospermas [11] e são responsáveis pelas cores laranja, rosa, vermelho, roxo e azul em muitos frutos e flores [12].

É conhecido que as antocianinas são consumidas pelos seres humanos desde tempos antigos, devido à sua presença em diversos alimentos, como maçã, cereja, amora, acerola, uvas e romã [13, 14]. Após a clorofila, as antocianinas são os pigmentos mais abundantes no reino vegetal. Sua estrutura as classifica como parte dos flavonoides, um grupo de compostos que atuam como metabólitos secundários. Estes nutrientes desempenham funções além do metabolismo básico dos seres vivos, oferecendo defesas antioxidantes aos vegetais [12, 15].

As antocianinas, com sua capacidade de inibir processos oxidativos no organismo humano, podem proporcionar uma série de benefícios para a saúde. Entre esses benefícios estão efeitos antidiabéticos, a manutenção da saúde ocular [16] e a contribuição para a prevenção de problemas cardíacos e neurológicos [17]. Além disso, estudos sugerem que as antocianinas possuem efeitos antitumorais, sendo benéficas na prevenção de diversos tipos de câncer, incluindo mama, próstata, fígado, colorretal, pulmão, intestinal, cervical, melanoma metastático e leucemia [9].

No entanto, apesar das promissoras propriedades das antocianinas, os testes realizados com substâncias antioxidantes geralmente ocorrem em ambientes altamente controlados, garantindo altas concentrações e a mínima presença de interferentes. Isso dificulta a obtenção de resultados semelhantes no corpo humano, onde a distribuição das antocianinas é irregular [17, 18]. A aplicabilidade das antocianinas é limitada por sua baixa estabilidade à luz e térmica. Durante as etapas de processamento, distribuição e armazenamento, as antocianinas podem se degradar e perder até 50% de sua concentração devido à sua solubilidade em água e à remoção de flavonoides em alguma etapa do processo [4].

A degradação das antocianinas é influenciada por diversos fatores, mas pode ser mitigada na presença de íons de metais de transição ou outros compostos fenólicos em solução. As limitações na estabilidade das antocianinas restringem sua aplicação comercial, destacando a importância da pesquisa por métodos que melhorem sua manipulação e conservação [19].

Os materiais lamelares possuem sua estrutura formada pelo empilhamento de unidades bidimensionais chamadas lamelas. Essas lamelas possuem uma rede de ligações intramoleculares fortes que conferem resistência ao material, enquanto são conectadas entre si por interações intermoleculares fracas, semelhante à estrutura da grafita, ou por ligações eletrostáticas mais fracas, como no caso da brucita.

Dentre os diversos compostos lamelares, os hidroxisais lamelares (HSL) destacam-se tanto pelos métodos de síntese relativamente simples quanto pela menor exploração na literatura, em comparação com outros materiais de estrutura similar, como os aluminossilicatos e os hidróxidos duplos lamelares.

A troca aniônica é um processo que possibilita a modificação estrutural de compostos lamelares, como os HSL. Nesse processo, os ânions compensadores de carga localizados entre as lamelas da estrutura podem ser substituídos por outras espécies de interesse, desde que sejam compatíveis com o espaço interlamelar [20].

Estudos têm demonstrado a viabilidade da intercalação de antocianinas, presentes nas uvas, em compostos lamelares como argilominerais e em óxidos lamelares com o objetivo de reduzir a fotodegradação e melhorar a estabilidade térmica [21]. No entanto, até o momento, não foram encontrados estudos que abordem a intercalação e a aplicação de antocianinas em hidroxisais lamelares (HSL) de zinco utilizando o método de troca aniônica.

Devido à possível toxicidade associada aos metais de transição, os sais derivados do zinco são mais adequados para aplicações em biomateriais, devido à excelente biocompatibilidade deste metal [22, 23]. O zinco se destaca para a síntese de HSL devido à sua estabilidade, o que facilita o processo de obtenção e reduz os custos de produção. Além disso, os HSL à base de zinco apresentam uma capacidade de troca aniônica significativamente superior em comparação com outros compostos lamelares, como os hidróxidos duplos lamelares (HDL) [24].

A intercalação de corantes em compostos lamelares tem sido utilizada para melhorar as propriedades tanto dos corantes quanto dos materiais que os incorporam [25]. Os hidroxisais lamelares (HSL) de zinco intercalados são conhecidos por suas aplicações como suplementos alimentares multifuncionais [26]. Dessa forma, acredita-se que a intercalação de antocianinas em matrizes lamelares possa conferir propriedades vantajosas, favorecendo o desenvolvimento de novos materiais para a indústria alimentícia.

Este trabalho apresenta os resultados da intercalação de antocianinas em hidroxisais lamelares de zinco, um material ainda pouco explorado na literatura. A metodologia empregada compreende a preparação do extrato de antocianinas em solução aquosa, a síntese dos precursores de HSL e a tentativa de intercalação das antocianinas nesses materiais por meio do processo de troca aniônica.

As técnicas utilizadas para a caracterização dos materiais obtidos incluíram difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA).

## 2 Materiais e Métodos

### 2.1 Preparo do extrato de antocianinas

As antocianinas utilizadas neste trabalho foram extraídas do bagaço congelado da cultivar *BRS Magna*, obtida na área experimental da UTFPR, campus Pato Branco.

A extração foi realizada conforme a metodologia descrita na literatura [27], a partir da mistura de 724,82 g de bagaço triturado em 2 L de solução aquosa de metabissulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , LabMaster – 97%) a uma concentração de 2000 ppm. A mistura foi mantida em repouso a 6 °C por 24 horas. Em seguida, o material foi peneirado, filtrado com tecido voal, centrifugado e submetido a filtração a vácuo. A solução resultante foi rotaevaporada sob pressão de 600 mmHg e temperatura de 45 °C até a reconstituição da coloração roxa característica.

Por fim, o solvente foi removido utilizando um Spray Dryer (Labmaq, modelo MSD 1.0), com velocidade de alimentação de 0,20 L. h<sup>-1</sup>, temperatura de secagem de 90 °C e temperatura de saída de 44 °C.

O extrato obtido foi caracterizado quanto ao conteúdo total de antocianinas pelo método da diferença de pH, resultando em um teor de 2331,99 mg de antocianinas por 100 g de amostra [27].

Para a obtenção dos HSL de zinco intercalados com antocianinas, empregou-se o método de troca aniônica [20], a partir do precursor contendo o ânion dodecilsulfato. Os reagentes utilizados na síntese foram: hidróxido de sódio (NaOH, Êxodo – 99%), dodecilsulfato de sódio ( $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ , Neon – 95%) e nitrato de zinco ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Êxodo – 99%). O pH da foi monitorado com um pHmetro digital (Kasvi, modelo K39-0014PA).

A metodologia para o preparo da amostra de hidroxidodecilsulfato de zinco (ZDDS) foi baseada no relato da literatura [28] e se deu pela mistura de 100 mL de uma solução de dodecilsulfato de sódio (0,4 mol. L<sup>-1</sup>) com 33 mL de uma solução de nitrato de zinco (1 mol. L<sup>-1</sup>), mantendo o pH a 8,0 por gotejamento simultâneo de uma solução de hidróxido de sódio (0,5 mol. L<sup>-1</sup>) sob agitação magnética. Após a preparação, o material sólido foi agitado

magneticamente por 72 horas. Em seguida, foi lavado e centrifugado repetidamente com água destilada a 3500 RPM, em ciclos de 5 minutos, até que o sobrenadante se apresentasse límpido. O sólido obtido foi seco em estufa a 100°C por 48 horas.

O precursor ZDDS foi submetido ao processo de troca aniônica com as antocianinas presentes no extrato em duas condições: uma com acidificação (pH 4), designada como amostra ZDDS-A, e outra sem acidificação do meio (pH 7), designada como amostra ZDDS-B. Em ambas as condições, o processo envolveu a dispersão de 1,5 g do sólido ZDDS em 500 mL de uma solução do extrato de antocianinas com concentração de 1 g. L<sup>-1</sup>, mantida sob agitação magnética à temperatura ambiente por 72 horas. Para prevenir a fotodegradação das antocianinas, o recipiente foi envolto em papel alumínio. Para a amostra ZDDS-A, o ajuste do pH foi realizado com a adição de uma solução de ácido clorídrico (HCl, Reatec – 37%) na concentração de 0,1 mol. L<sup>-1</sup>.

Os sólidos resultantes do processo de troca aniônica foram lavados cinco vezes com água destilada e centrifugados a 3000 RPM por 15 minutos. Em seguida, os sólidos foram secos em estufa a 100°C por 24 horas.

## 2.2 Caracterizações

As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), utilizando um difratômetro MiniFlex 600 (Rigaku), operado com fonte de radiação de cobre (CuK<sub>α</sub>, λ = 1,5418 Å), a 40 kV e corrente de 15 mA. As análises foram realizadas com velocidade de varredura de 4,0° min<sup>-1</sup>, na faixa de 5° a 40° (2θ), com as amostras depositadas em porta-amostras de vidro.

A caracterização por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em um espectrômetro Frontier (Perkin-Elmer) utilizando o método de reflectância total atenuada (ATR) com cristal de diamante. As medições foram feitas na faixa de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e acúmulo de 32 varreduras.

As análises térmicas termogravimétrica (TGA) e diferencial térmica (DTA) foram conduzidas simultaneamente em um analisador térmico SDT Q-600 (TA Instruments), utilizando cadinho de alumina. As amostras foram aquecidas em uma faixa de temperatura de 30 a 1200 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C. min<sup>-1</sup> e fluxo de ar de 30 mL. min<sup>-1</sup>.

## 3 Resultados e Discussões

O precursor ZDDS foi submetido ao processo de troca aniônica por meio da mistura do sólido com a solução de extrato de antocianinas, sob duas condições, sendo a primeira com a acidificação do meio e outra sem ajuste de pH. Após as misturas, foram observadas mudanças na coloração dos materiais. A amostra acidificada, ZDDS-A, adquiriu coloração rosa, enquanto a amostra sem ajuste de pH, ZDDS-B, manteve-se com coloração azulada.

As antocianinas são conhecidas por suas variações de cor em função do pH, atuando como indicadores naturais. Em meio ácido, suas tonalidades variam de rosa a vermelho, enquanto em meio básico apresentam cores que variam de azul a amarelo [29]. Além disso, essas mudanças de cor podem estar associadas à reorganização das moléculas na estrutura inorgânica hospedeira, sugerindo a possibilidade de intercalação [26].

A amostra de ZDDS, inicialmente de coloração branca antes de ser misturada à solução de extrato de antocianinas, apresentou uma coloração levemente marrom após as tentativas de intercalação nas condições avaliadas.

A Fig. 1 apresenta os difratogramas de DRX do HSL precursor (ZDDS) e das tentativas de intercalação com as antocianinas (ZDDS-A e ZDDS-B).

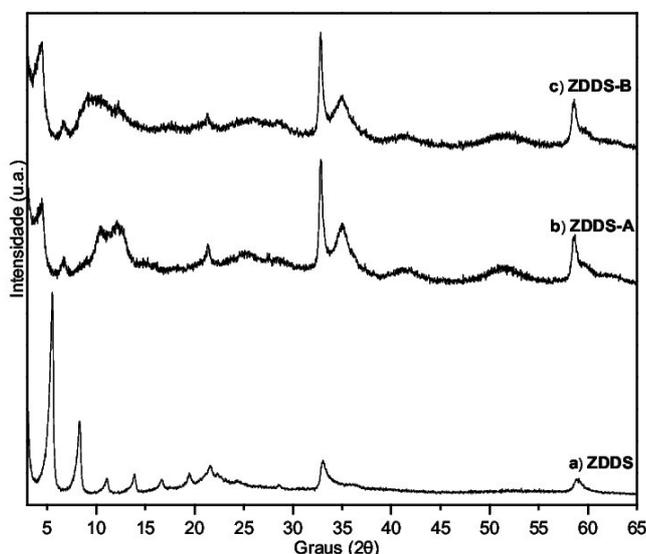


Figura 1: Difratomogramas de raios X do precursor: a) ZDDS, e das tentativas de intercalação com as antocianinas: b) ZDDS-A – acidificada e c) ZDDS-B – sem ajuste de pH.

No difratograma da amostra ZDDS (Fig. 1a) observa-se um padrão de picos típico de compostos lamelares, com os primeiros picos harmônicos correspondendo a múltiplos da distância basal [20]. A distância interplanar basal da amostra foi determinada com base na Lei de Bragg, resultando no valor de 35,5 Å. Esse resultado está de acordo com os dados reportados na literatura [28,30-31]. Além disso, foram observadas reflexões na região de 30 a 38° (2θ), indicando a presença de uma estrutura turboestrática, caracterizada por planos cristalinos torcidos ou deslocados entre si [20].

Após o processo de troca aniônica, as amostras foram caracterizadas por DRX, e os resultados estão apresentados nos difratogramas b) e c) da Fig. 1. Durante a tentativa de substituir o ânion dodecilsulfato por antocianinas, observou-se um deslocamento dos picos harmônicos de aproximadamente 3,74 Å para a esquerda. Esse deslocamento, juntamente com o aumento da largura dos picos, sugere uma intercalação parcial de componentes presentes no extrato [26,32]. Embora a intensidade relativa dos picos harmônicos tenha diminuído em comparação com os picos associados à estrutura turbostática (30–38°), o que pode indicar uma redução na cristalinidade, o perfil lamelar da estrutura foi mantido, independentemente do pH avaliado.

O extrato de antocianinas, o sólido ZDDS e as amostras submetidas ao processo de troca aniônica foram caracterizados por FTIR. Os espectros correspondentes estão apresentados na Fig. 2.

No espectro do extrato de antocianinas (Figura 2a), observam-se vibrações características de flavonoides, confirmando a presença desses compostos. A banda em 1045 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao estiramento C-O-C, enquanto o pico em 1358 cm<sup>-1</sup> está relacionado à deformação O-H em polifenóis [33]. A vibração em 766 cm<sup>-1</sup> corresponde às ligações dos anéis aromáticos, e a banda em 1600 cm<sup>-1</sup> é associada ao estiramento C-C em anéis aromáticos, possivelmente de polifenóis (antocianinas) presentes no extrato [26-32]. Adicionalmente, observa-se um pico largo em torno de 3280 cm<sup>-1</sup>, correspondente ao estiramento das ligações O-H em álcoois, fenóis e água associada ao extrato, enquanto a banda em 2905 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao estiramento C-H [34].

No espectro do precursor ZDDS (Fig. 2b) e das amostras ZDDS-A e ZDDS-B (Figs. 2c e 2d), a banda larga entre 3670 e 3000 cm<sup>-1</sup> é devida às vibrações de grupos O-H e moléculas de água. Os picos em 2960, 2923, 2846 e 1476 cm<sup>-1</sup> estão associados aos modos vibracionais dos grupos CH<sub>2</sub>.

Os picos em 1239, 1050, 990 e 835 cm<sup>-1</sup> correspondem aos modos de vibração do grupo sulfato do ânion dodecilsulfato. Além disso, as vibrações em 719, 589 e 450 cm<sup>-1</sup> estão relacionadas a diferentes modos vibracionais de ZnO e Zn-OH [31]. Em ambas as amostras houve um alargamento da banda centrada em 1045 cm<sup>-1</sup>, a qual corresponde às vibrações dos grupamentos =C-O-C, característicos de compostos fenólicos, sendo que a observação é levemente mais intensa na amostra ZDDS-A do que na amostra ZDDS-B. A diferença em 1385 cm<sup>-1</sup>, mais expressiva em ZDDS-A, provavelmente está relacionada à deformação O-H em polifenóis [33]. Essas indicações levam a entender que esta amostra pode conter um teor maior de antocianinas, o que possivelmente indica uma substituição mais eficiente.

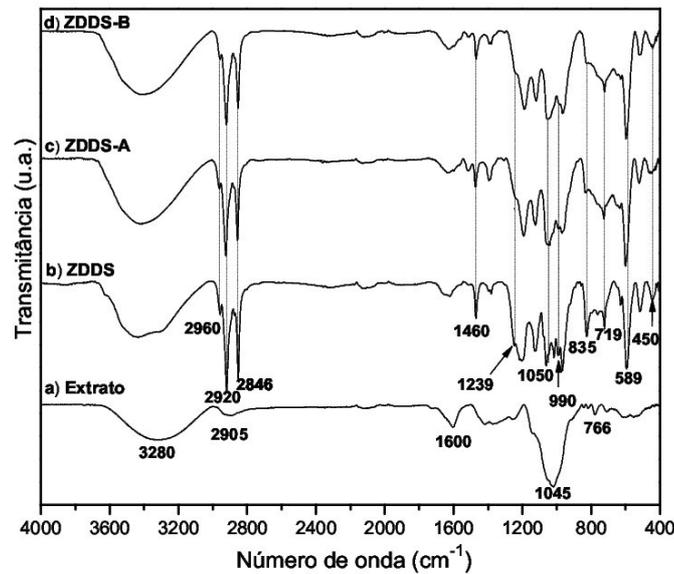


Figura 2: Espectros de FTIR dos precursores: a) Extrato de antocianinas e b) ZDDS, após o processo de troca aniônica: c) ZDDS-A (acidificada) e d) ZDDS-B.

Os picos localizados em  $2912\text{ cm}^{-1}$  e  $1468\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento C-H dos ânions dodecilsulfato [35], para as quais, as intensidades foram reduzidas. Além disso, os sinais próximos à região entre  $960$  e  $1040\text{ cm}^{-1}$  e em  $835\text{ cm}^{-1}$ , relacionados ao estiramento S-O [36], também mostraram alterações. Esses resultados corroboram as observações feitas por DRX sobre a substituição parcial do ânion dodecilsulfato intercalado no precursor ZDDS.

As propriedades térmicas dos precursores e das amostras obtidas por tentativa de troca aniônica foram avaliadas por TGA/DTA. Os resultados estão apresentados na Fig. 3.

A curva de TGA da amostra de extrato (Fig. 3a) apresenta um perfil característico da decomposição térmica de flavonoides, com perda de massa observada até aproximadamente  $500\text{ °C}$ , sem a presença de teor significativo de resíduo. Além disso, os eventos térmicos nos intervalos de  $200$  a  $350\text{ °C}$  e de  $400$  a  $600\text{ °C}$  são característicos da degradação térmica dos flavonoides [37].

Os eventos térmicos observados na curva de termogravimetria (TGA) da amostra ZDDS (Fig. 3b) estão associados à eliminação de água fisicamente adsorvida e estrutural ( $30$ – $150\text{ °C}$ ), à decomposição do ânion intercalado ( $140$ – $300\text{ °C}$ ) e à degradação da estrutura lamelar, resultando na formação de óxido de zinco como resíduo final ( $600$ – $900\text{ °C}$ ) [38].

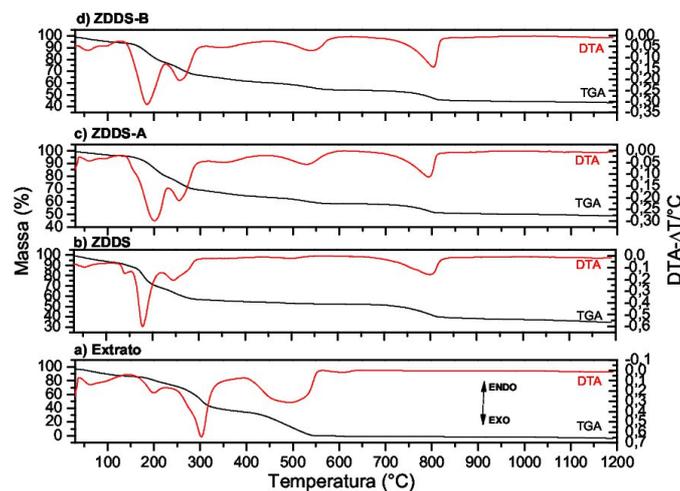


Figura 3: Resultados das análises por TGA/DTA. Precursores: a) Extrato de antocianinas e b) ZDDS, após o processo de troca aniônica: c) ZDDS-A e d) ZDDS-B.

A comparação das curvas de DTA das amostras ZDDS-A e ZDDS-B (Figs. 3c e 3d) com as dos precursores revela perfis distintos, com os eventos térmicos deslocados para temperaturas levemente maiores nos eventos térmicos na faixa de 200 e 800 °C (ZDDS) e 500 °C (Extrato). Esse comportamento sugere uma possível interação entre as antocianinas e a matriz inorgânica, corroborando os resultados discutidos nas análises de DRX e FTIR.

A presença das antocianinas na matriz inorgânica é evidenciada pelo pico exotérmico na faixa de 460 a 600 °C nas curvas de DTA das amostras ZDDS-A e ZDDS-B, ausente no precursor ZDDS, mas presente no extrato. O deslocamento dos picos de decomposição dos grupos flavonoides das antocianinas para temperaturas mais altas indica que a interação com a matriz inorgânica conferiu maior resistência térmica às antocianinas.

Comparando os perfis das curvas de DTA das amostras ZDDS-A e ZDDS-B, observa-se que os eventos térmicos na amostra ZDDS-B ocorrem a temperaturas ligeiramente mais altas, o que sugere uma maior interação entre as antocianinas e a matriz inorgânica. O comportamento identificado é semelhante ao que foi observado para a intercalação de diferentes ânions orgânicos [26, 32].

## 4 Conclusões

O precursor hidroxidodecilsulfato de zinco foi sintetizado, e sua estrutura lamelar foi confirmada pela técnica DRX. Após o processo de troca aniônica com as antocianinas avaliadas, observou-se um deslocamento e alargamento dos principais picos, o que evidenciou a substituição das espécies intercaladas.

Os resultados da técnica de FTIR revelaram uma diminuição na intensidade dos picos principais relacionados ao grupamento sulfato do ânion dodecilsulfato intercalado no precursor, corroborando a hipótese de intercalação das antocianinas no hidroxissal lamelar.

O comportamento de degradação térmica, avaliado por TGA/DTA, revelou alterações no perfil das curvas ao comparar os precursores com as amostras obtidas após o processo de troca aniônica. Esses resultados sustentam a hipótese de intercalação das antocianinas no hidroxissal lamelar de zinco, o que conferiu uma maior resistência à degradação térmica no material obtido.

Em relação à avaliação da acidificação do meio durante o processo de troca aniônica, não foram identificadas diferenças substanciais nas análises de DRX e FTIR. No entanto, na análise de TGA/DTA, a amostra em que não houve acidificação do meio (ZDDS-B) apresentou o pico relativo à degradação dos grupos flavonoides das antocianinas deslocado para uma faixa de temperatura mais alta. Esse resultado é relevante, uma vez que um dos desafios das antocianinas é sua baixa temperatura de degradação.

Embora o processo de intercalação das antocianinas tenha sido identificado nas análises realizadas neste trabalho, nas condições experimentais avaliadas, houve dificuldade em obter o HSL intercalado com a cor característica do extrato de antocianinas. Esse resultado pode estar relacionado à possível instabilidade inerente a essa classe de compostos.

Considerando que, até o momento, não foram encontrados relatos na literatura sobre hidroxissais lamelares de zinco intercalados com antocianinas, os resultados apresentados neste trabalho abrem novas perspectivas para investigações futuras, tanto no aprimoramento das propriedades desses materiais quanto no desenvolvimento de suas potenciais aplicações.

## Referências

- [1] P. B. L. Constant, A. Borges, T. Nunes, F. da Silva, A. da Silva, V. de lima, M. Ferreira, e P. Stringheta, “Aplicação do corante de açaí (Euterpe oleracea M) em sistemas alimentícios,” *Observatório de la Economía Latinoamericana*, vol. 21, no. 11, pp. 18571–18593, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.55905/oelv21n11-001>
- [2] P. Mpountoukas, A. Pantazaki, E. Kostareli, P. Christodoulou, D. Kareli, S. Poliliou, C. Mourelatos, V. Lambropoulou, e T. Lialiaris, “Cytogenetic evaluation and DNA interaction studies of the food colorants amaranth, erythrosine and tartrazine,” *Food and Chemical Toxicology*, vol. 48, no. 10, pp. 2934–2944, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fct.2010.07.030>
- [3] M. A. Prado e H. T. Godoy, “Corantes artificiais em alimentos,” *Alimentos e Nutrição*, vol. 14, n. 2, pp. 237-250, 2009.

- [4] T. J. Lopes, M. F. Xavier, M. G. N. Quadri, e M. B. Quadri, “Antocianinas: uma breve revisão das características estruturais e da estabilidade,” *Revista Brasileira de Agrociência*, vol. 13, no. 3, pp. 291–297, 2007. Disponível em: <https://periodicos.ufpel.edu.br/index.php/CAST/article/view/1375>
- [5] L. B. Anastácio, D. A. Oliveira, C. R. Delmaschio, L. M. G. Antunes, e F. M. D. Chequer, “Corantes alimentícios amaranço, eritrosina B e tartrazina, e seus possíveis efeitos maléficis à saúde humana,” *Journal of Applied Pharmaceutical Sciences*, vol. 2, no. 3, pp. 16–30, 2016. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1843/39736>
- [6] R. B. Kanarek, “Artificial food dyes and attention deficit hyperactivity disorder,” *Nutrition Reviews*, vol. 69, no. 7, pp. 385–391, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1753-4887.2011.00385.x>
- [7] N. S. Santos, F. L. A. T. da Silva, e M. T. S. L. Neta, “Corantes naturais: importância e fontes de obtenção,” *RECIMA21 - Revista Científica Multidisciplinar*, vol. 3, no. 3, pp. 1-15, 2022, Disponível em: <https://doi.org/10.47820/recima21.v3i3.1165>
- [8] F. Delgado-Vargas, A. R. Jiménez, e O. Paredes-López, “Natural pigments: carotenoids, anthocyanins, and betalains - characteristics, biosynthesis, processing, and stability,” *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, vol. 40, no. 3, pp. 173–289, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10408690091189257>
- [9] D. Li, P. Wang, Y. Luo, M. Zhao, e F. Chen, “Health benefits of anthocyanins and molecular mechanisms: update from recent decade,” *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, vol. 57, no. 8, pp. 1729–1741, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10408398.2015.1030064>
- [10] S. S. Rosales-Murillo, J. Sánchez-Bodón, S. L. Hernández-Olmos, M. F. Ibarra-Vázquez, L. G. Guerrero-Ramírez, L. Pérez-Álvarez, e J. L. Vilas-Vilela, “Anthocyanin-loaded polymers as promising nature-based, responsive, and bioactive materials,” *Polymers*, vol. 16, no. 163, pp. 1–31, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym16010163>
- [11] P. Bridle e C. F. Timberlake, “Anthocyanins as natural food colours - selected aspects,” *Food Chemistry*, vol. 58, no. 1–2, pp. 103–109, 1997. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(96\)00222-1](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(96)00222-1)
- [12] J. B. Harborne, *The flavonoids advances in research since 1986*, 1st ed. New York, United States of America: Routledge, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1201/9780203736692>
- [13] J. F. Gonnet, “Colour effects of co-pigmentation of anthocyanins revisited-1. A colorimetric definition using the CIELAB scale,” *Food Chemistry*, vol. 63, no. 3, pp. 409–415, 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(98\)00053-3](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(98)00053-3)
- [14] G. Mazza, *Anthocyanins in Fruits, Vegetables, and Grains*, 1st ed. Boca Raton, United States of America: CRC Press, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1201/9781351069700>
- [15] U. Mathesius, “Flavonoid functions in plants and their interactions with other organisms,” *Plants*, vol. 7, no. 2, pp. 30-33, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/plants7020030>
- [16] D. Ghosh e T. Konishi, “Anthocyanins and anthocyanin-rich extracts: role in diabetes and eye function,” *Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition*, vol. 16, no. 2, pp. 200–208, 2007. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/17468073/>
- [17] K. Filipiak, M. Hidalgo, J. M. Silvan, B. Fabre, R. J. Carbajo, A. Pineda-Lucena, A. Ramos, B. Pascual-Teresa, e S. Pascual-Teresa, “Dietary gallic acid and anthocyanin cytotoxicity on human fibrosarcoma HT1080 cells. A study on the mode of action,” *Food & Function*, vol. 5, no. 2, pp. 381–389, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C3FO60465A>
- [18] C. Manach, A. Scalbert, C. Morand, C. Rémésy, e L. Jiménez, “Polyphenols: food sources and bioavailability,” *The American Journal of Clinical Nutrition*, vol. 79, no. 5, pp. 727–747, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1093/ajcn/79.5.727>

- [19] P. H. Março, R. J. Poppi, I. S. Scarminio, e R. Tauler, "Investigation of the pH effect and UV radiation on kinetic degradation of anthocyanin mixtures extracted from *Hibiscus acetosella*," *Food Chemistry*, vol. 125, no. 3, pp. 1020–1027, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.10.005>
- [20] G. G. C. Arizaga, K. G. Satyanarayana, e F. Wypych, "Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications," *Solid State Ionics*, vol. 178, no. 15–18, pp. 1143–1162, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.04.016>
- [21] Y. Kohno, R. Kinoshita, S. Ikoma, e K. Yoda, "Stabilization of natural anthocyanin by intercalation into montmorillonite," *Applied Clay Science*, vol. 42, no. 3–4, pp. 519–523, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.06.012>
- [22] A. C. T. Cursino, N. C. Zanotelli, R. M. Giona, R. L. O. Basso, D. Z. Mezalira, "Multifunctional food supplements based on layered zinc hydroxide salts intercalated with vitamin anions and adsolubilized with vanillin," *Journal of Food Science and Technology*, vol. 58, no. 10, pp. 3963–3971, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13197-020-04859-8>
- [23] T. Matsukura e H. Tanaka, "Applicability of zinc complex of L-carnosine for medical use," *Biochemistry*, vol. 65, no. 7, pp. 817–823, 2000. Disponível em: <http://europepmc.org/abstract/MED/10951100>
- [24] C. Delhoyo, "Layered double hydroxides and human health: An overview," *Applied Clay Science*, vol. 36, no. 1–3, pp. 103–121, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.06.010>
- [25] S. A. Maruyama, S. R. Tavares, A. A. Leitão, e F. Wypych, "Intercalation of indigo carmine anions into zinc hydroxide salt: A novel alternative blue pigment," *Dyes and Pigments*, vol. 128, pp. 158–164, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.01.022>
- [26] A. C. T. Cursino, V. Rives, L. D. Carlos, J. Rochad, e F. Wypych, "Layered zinc hydroxide salts intercalated with anionic surfactants and adsolubilized with UV absorbing organic molecules," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 26, no. 9, pp. 1769–1780, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150152>
- [27] B. G. M. Moreira, M., e C. Pesenti, "Microencapsulamento por Spray Dryer de antocianinas extraídas do bagaço de uva BRS violeta (*Vitis labrusca*)," Trabalho de conclusão de curso, Bacharelado em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Brasil, 2018. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/15347>
- [28] J. Miao, M. Xue, H. Itoh, e Q. Feng, "Hydrothermal synthesis of layered hydroxide zinc benzoate compounds and their exfoliation reactions," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 16, no. 5, pp. 474–480, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/B511110B>
- [29] M. R. E. Arruda, E. K. S. Barbosa, C. F. Silva, e G. M. Vinhas, "Avaliação de extratos de antocianinas como indicadores de pH obtidos por diferentes métodos," *Brazilian Journal of Food Research*, vol. 10, no. 3, pp. 87–100, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3895/rebrapa.v10n3.10942>
- [30] J. Liu, Y. Zhang, e X. Zhang, "Inorganic–organic nanohybrid materials of layered zinc hydroxide nitrate with intercalated salicylate: preparation, characterization and UV-blocking properties," *International Journal of Nanoscience*, vol. 15, no. 01-02, p. 1650010, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1142/S0219581X16500101>
- [31] S. Jaeger, D. A. de Ramos Nogueira, D. S. de Oliveira, M. V. Machado, e R. Marangoni, "Study of different morphology of Zinc hydroxide salt as adsorbent of azo dyes," *Chemistry Select*, vol. 6, no. 17, pp. 4354–4367, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/slct.202100730>
- [32] A. C. T. Cursino, J. E. F. C. Gardolinski, F. Wypych, "Intercalation of anionic organic ultraviolet ray absorbers into layered zinc hydroxide nitrate," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 347, no. 1, pp. 49–55, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.03.007>

- [33] L. I. L. Favaro, V. M. Balcão, L. K. H. Rocha, E. C. Silva, J. M. Oliveira Jr., M. M. D. C. Vila, e M. Tubino, "Physicochemical characterization of a crude anthocyanin extract from the fruits of jussara (*Euterpe edulis Martius*): Potential for food and pharmaceutical applications," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 20, no. 10, pp. 2072-2088, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180082>
- [34] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, e J. A. Vyvyan, *Introduction to Spectroscopy*, 4th ed. Belmont, United States of America: Cengage Learning, 2008.
- [35] J. W. Lee, W. C. Choi, e J.D. Kim, "Size-controlled layered zinc hydroxide intercalated with dodecyl sulfate: effect of alcohol type on dodecyl sulfate template," *CrystEngComm*, vol. 12, no. 10, pp. 3249-3254, 2010. Disponível em: <http://doi.org/10.1039/c002296a>
- [36] A. Elsayed, M. Al-Remawi, N. Qinna, A. Farouk, K. A. Al-Sou'od, e A. A. Badwan, "Chitosan-sodium lauryl sulfate nanoparticles as a carrier system for the in vivo delivery of oral insulin," *AAPS PharmSciTech*, vol. 12, no. 3, pp. 958-964, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1208/s12249-011-9647-5>
- [37] G. Hardinasinta, M. Mursalim, J. Muhidong, e S. Salengke, "Degradation kinetics of anthocyanin, flavonoid, and total phenol in bignay (*Antidesma bunius*) fruit juice during ohmic heating," *Food Science and Technology*, vol. 42, p. e64020, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/fst.64020>
- [38] S. Jaerger, A. Zimmermann, S. F. Zawadzki, F. Wypych, e S. C. Amico, "Zinc layered hydroxide salts: intercalation and incorporation into low-density polyethylene," *Polimeros*, vol. 24, no. 6, pp. 673-682, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1733>