



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA E DESENVOLVIMENTO REGIONAL
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
CURSO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

JHAMAYCA NAYANA RUFINO
DA SILVA

PIGMENTOS NATURAIS DE ORIGEM VEGETAL:
CLOROFILA, ANTOCIANINAS E BETALAÍNAS
ALTERAÇÕES E BENEFÍCIOS

JOÃO PESSOA – PB
2020

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S586p Silva, Jhamayca Nayana Rufino da.

Pigmentos Naturais de Origem vegetal: Clorofila,
Antocianinas e Betalainas Alterações e Benefícios /
Jhamayca Nayana Rufino da Silva. - João Pessoa, 2020.
43 f.

Orientação: Fernanda Vanessa Gomes da Silva.
Monografia (Graduação) - UFPB/CTDR.

1. pigmentos naturais, cor, estabilidade, benefícios.
I. Silva, Fernanda Vanessa Gomes da. II. Título.

UFPB/BC

PIGMENTOS NATURAIS DE ORIGEM VEGETAL:
CLOROFILA, ANTOCIANINAS E BETALAÍNAS
ALTERAÇÕES E BENEFÍCIOS

Trabalho de conclusão de curso apresentado
como requisito parcial para obtenção do título
de Tecnólogo em Alimentos, do curso de
Tecnologia de Alimentos da Universidade
Federal da Paraíba.

Orientadora: Profa. Dra. Fernanda Vanessa
Gomes da Silva

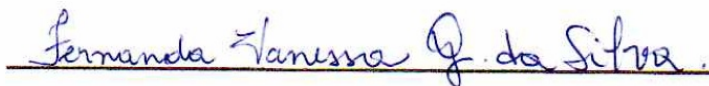
JOÃO PESSOA – PB
2020

**PIGMENTOS NATURAIS DE ORIGEM VEGETAL:
CLOROFILA, ANTOCIANINAS E BETALAÍNAS
ALTERAÇÕES E BENEFÍCIOS**

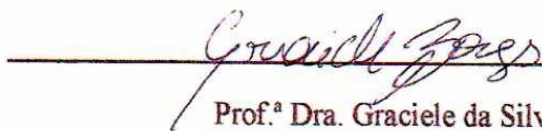
Trabalho de conclusão de curso apresentado
como requisito parcial para obtenção do título de
Tecnólogo em Alimentos, do curso de Tecnologia
de Alimentos da Universidade Federal da
Paraíba, e apreciado pela banca examinadora
composta pelos seguintes membros:

Aprovado em 01 / Abril / 2020

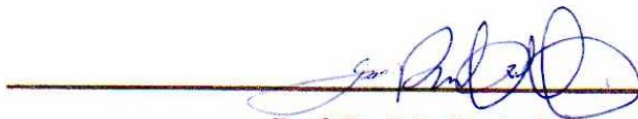
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof.ª Dra. Fernanda Vanessa Gomes da Silva
Orientadora



Prof.ª Dra. Graciele da Silva Campelo
Borges
Examinadora



Prof. Dr. João Paulo de Sousa Prado
Examinador

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que é o meu Pai e o meu Amigo Fiel de todas as horas, que me sustentou para que eu pudesse chegar até onde cheguei, pois inúmeras vezes eu quis desistir devido as dificuldades, mas Ele sempre renovava a minha Fé e Esperança para poder continuar, e sempre supriu com todas as minhas necessidades ao longo deste percurso.

Ao meu pai João, à minha madrastra Genilda e minha irmã Jamilly, por me apoiarem sempre e me darem tudo o que precisava para os estudos, mesmo com dificuldades nunca me aconselharam para eu desistir, mas sempre me aconselhavam para continuar. Sei que, se minha “mainha” estivesse entre nós, estaria muito orgulhosa ao ver sua primeira filha formada na academia.

Ao meu namorado Vanilson e meus amigos Maria e Paulo, os quais sempre me apoiaram para minha formação e acreditaram que eu sempre era capaz de ir mais além.

Aos meus professores, a todos aqueles que contribuíram para a minha formação, em especial à minha orientadora Fernanda Vanessa, por me orientar neste trabalho e por fazer parte da minha vida juntamente com seu esposo Prof. João Paulo, pois os considero não apenas professores mas amigos e exemplos de vida que levarei para toda vida.

Às minhas amigas Idenilza, Erlane, Jacqueline, Maria e Adinete, pessoas maduras e maravilhosas que entraram na minha vida durante toda essa trajetória, pelas risadas e cafés da tarde no CTDR, sendo em momentos bons ou ruins.

Meus agradecimentos a todos, que indiretamente fizeram parte da minha formação.

RESUMO

A cor dos alimentos é um dos atributos mais importantes, pois é através deste que o consumidor escolhe ou não levá-lo e/ou consumi-lo. A indústria de alimentos utiliza corantes sintéticos ou pigmentos naturais, a fim de se obter uma melhor aceitação pelo consumidor, sendo a cor e a aparência os primeiros fatores a serem avaliados no momento da compra de alimentos. Com o passar dos anos, a população tomou conhecimento dos malefícios causados pelos corantes sintéticos e, devido isto, passaram a dar preferência aos alimentos mais naturais, os quais possuem a capacidade de trazer benefícios a saúde humana. Em meio aos pigmentos naturais de origem vegetal, podemos citar a clorofila, os flavonoides e as betalainas, esses compostos são responsáveis pelas cores vibrantes nos vegetais, possuem bioatividade e podem trazer inúmeros benefícios a saúde. Infelizmente, muitos pigmentos naturais são instáveis durante o processamento e armazenamento, a indústria tem investigado os efeitos das novas técnicas de processamento de alimentos na degradação dos pigmentos, e estudos avaliam a melhor forma de extração para utilização. Tendo em vista um grande número de pessoas que possuem alergias provenientes do consumo de corantes sintéticos, os pigmentos naturais de origem vegetal podem ser seus substitutos, conferindo cor aos alimentos e contribuindo para uma vida mais saudável. Diante disto, o presente trabalho teve como objetivo elaborar uma revisão de literatura sobre alguns pigmentos naturais vegetais, com enfoque em suas alterações e benefícios quando aplicados durante o processamento de alimentos. A metodologia utilizada foi através de pesquisa exploratória, utilizando plataformas virtuais para pesquisa de artigos e periódicos e para o acesso de livros digitais. Considerando que é possível a substituição dos corantes artificiais pelos pigmentos vegetais, cabe à indústria de alimentos avaliar a possibilidade de mudança, visando a sua produtividade e a saúde do consumidor.

Palavras-chaves: pigmentos naturais, cor, estabilidade, benefícios.

ABSTRACT

The color of food is one of the most important attributes, because it is through this that the consumer chooses or not to take it and/or consume it. The food industry uses synthetic dyes or natural pigments in order to obtain a better acceptance by the consumer, being the color and appearance the first factors to be evaluated at the time of food purchase. Over the years, the population has become aware of the harm caused by synthetic dyes and, due to this, they have started to give preference to more natural foods, which have the ability to bring benefits to human health. Among the natural peppers of vegetable origin, we can mention chlorophyll, flavonoids and betalains, these compounds are responsible for the vibrant colors in vegetables, have bioactivity and can bring numerous health benefits. Unfortunately, many natural pigments are unstable during processing and storage, the industry has investigated the effects of new food processing techniques on pigment degradation, and studies evaluate the best way to extract them for use. In view of the large number of people who have allergies from the consumption of synthetic dyes, natural pigments of plant origin can be their substitutes, adding color to food and contributing to a healthier life. In view of this, the present work aimed to elaborate a literature review on some natural vegetable pigments, focusing on their changes and benefits when applied during food processing. The methodology used was through exploratory research, using virtual platforms for research of articles and journals and for access to digital books. Considering that it is possible to replace artificial colorants by vegetable pigments, it is up to the food industry to evaluate the possibility of change, aiming at its productivity and consumer health.

Keywords: natural pigments, color, stability, benefits.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Estrutura química da clorofila.....	15
Figura 2. Esquema da biossíntese da clorofila.....	16
Figura 3. Esquema das alterações da clorofila e seus derivados por meio dos fatores de acidez e calor/aquecimento.....	17
Figura 4. Estrutura básica do cátion flavilium.....	21
Figura 5. Estruturas dos tipos de antocianinas.....	21
Figura 6. Via biossintética dos flavonoides com destaque para a formação das antocianinas.....	23
Figura 7. Estrutura geral da betalaína.....	26
Figura 8. Estrutura química da betacianina e betaxantina.....	26
Figura 9. Simplificação da biossíntese de betalaínas.....	28
Figura 10. Esquema da biossíntese da betaxantina.....	29
Figura 11. Degradação da betanina pela acidez e/ou calor.....	30

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. METODOLOGIA	12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 ASPECTOS GERAIS DOS PIGMENTOS NATURAIS DOS VEGETAIS	13
3.2 Clorofila	14
3.2.1 Rota metabólica	16
3.2.2 Principais alterações da clorofila	17
3.2.3 Benefícios da ingestão da clorofila à saúde	19
3.3 Antocianinas	20
3.3.1 Rota metabólica	22
3.3.2 Principais alterações das antocianinas	23
3.3.3 Benefícios da ingestão das antocianinas à saúde	24
3.4 Betalaínas	25
3.4.1 Rota metabólica	27
3.4.2 Principais alterações das betalaínas	29
3.4.3 Benefícios da ingestão das betalaínas à saúde	31
3.5 Aplicação de pigmentos naturais na indústria de alimentos	32
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	34
5. REFERÊNCIAS	35

1. INTRODUÇÃO

Cada vez mais, os consumidores exigem produtos nutritivos e saudáveis e ao mesmo tempo deliciosos e atrativos. Deste modo, sendo a cor um atributo sensorial, corresponde ao primeiro fator de aceitação e seleção de alimentos (MARTINS et al., 2016).

Segundo Agócs (2011), a cor dos alimentos pode ser proveniente de pigmentos naturais ou da adição de corantes sintéticos. Devido isto, são utilizadas toneladas de corantes na fabricação de alimentos industrializados.

Diversas condições externas como luz, temperatura, umidade e condições de estocagem possuem um papel crucial na perda de cor dos alimentos (MARTINS et al., (2016). Dessa forma, para compensar a perda de cor nos alimentos devido a exposição à luz ou à temperatura, ou ainda com o objetivo de intensificar a cor natural de forma a torná-los mais atraentes faz-se o uso da adição de corantes ou pigmentos (AMCHOVA, 2015).

Os pigmentos principais de origem vegetal têm diversas estruturas químicas e que incluem as antocianinas (classe de flavonoides, apresentando as cores laranja, vermelho, violeta e azul), os carotenoides (subclasse de terpenos, com cores entre amarelo a vermelho), as clorofilas e as betalaínas [...] (TANAKA et al., 2008; KAIMAINEN, 2014).

Os pigmentos naturais estão associados a benefícios funcionais e a efeitos de melhoria na saúde humana de forma gradativa, demonstrando-se mais seguros, específicos e ausentes de efeitos colaterais e toxicidade (CAROCHO et al., 2015). Por este motivo, sua utilização na indústria de alimentos vem aumentando de maneira significativa, pois, além de melhorar a aparência dos alimentos, proporciona melhorias à saúde do consumidor.

Embora já tenham sido realizados vários estudos sobre a aplicabilidade de corantes naturais em diversos setores industriais, é na indústria alimentar que têm sido mais incorporados (MARTINS et al., 2016). O setor alimentar têm trabalhado no desenvolvimento de técnicas que permitam, de forma eficaz, substituir os corantes artificiais por alternativas naturais, que para além da sua função de melhorar as características sensoriais dos produtos alimentares, são também benéficos para a saúde do consumidor (CORTEZ et al., 2017).

Diante deste panorama, o trabalho teve como objetivo elaborar uma revisão de literatura sobre alguns pigmentos naturais de origem vegetal, com enfoque em suas alterações químicas e seus benefícios quando os mesmos são aplicados nos alimentos em substituição aos corantes artificiais.

2. METODOLOGIA

2.1 Tipo de estudo

Este trabalho de conclusão de curso apresenta uma revisão bibliográfica exploratória, com a junção de diversos materiais como artigos, periódicos e livros.

2.1.1 Pesquisa bibliográfica

A elaboração do mesmo foi realizada de acordo com as seguintes etapas:

a) Foram utilizados métodos de pesquisas dos dados através das plataformas de pesquisa como Google Acadêmico, ScienceDirect, Scielo.com, periódicos Capes, incluindo a utilização de livros digitais através da Biblioteca Virtual UFPB, e livros não virtuais.

b) Os materiais pesquisados e utilizados no desenvolvimento do trabalho de conclusão de curso foram publicados nos últimos 10 anos (2010 a 2020), dando preferência aos publicados nos últimos 5 anos (2015 a 2020), para maior atualização das informações.

c) O período da pesquisa exploratória pelas referências citadas foi realizado ao longo dos meses de novembro de 2019 a março de 2020, pelas plataformas citadas durante a elaboração do trabalho.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aspectos gerais dos pigmentos naturais dos vegetais

Os pigmentos naturais podem ser provenientes de plantas, animais e micro-organismos (MENDONÇA, 2011). Eles são um grupo de substâncias com estruturas, propriedades químicas e físicas diferentes (RIBEIRO e SERAVALLI, 2007).

Esses compostos incluem uma variedade de componentes e cores, onde os flavonóides, antocianinas, carotenoides, betalaínas, clorofilas, etc. podem ser mencionados como sendo os principais (VALENZUELA e PÉREZ, 2016).

De acordo com Tanaka et al. (2008) e Kaimainen (2014), estes pigmentos podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química, apresentando diferentes colorações nos alimentos, como mostra a tabela 1:

Tabela 1. Classificação de pigmentos vegetais com base em sua estrutura química

Grupo químico	Pigmento	Exemplo	Coloração	Ocorrência (exemplos)
Tetrapirróis	Clorofila	Clorofila a	Verde-azulada	Brócolis, alface, espinafre.
		Clorofila b	Verde	
Isoprenoides/ tetraterpenoides	Carotenoides	β -caroteno	Amarela/laranja	Cenouras, melões, pêssegos, pimentas.
		Licopeno	Vermelha/rosa/laranja	Tomates, melancia, toranja-rosa.
Compostos O- heterocíclicos/ quinonas	Flavonoides/fenólicos	Antocianinas	Vermelho/laranja/azul	Frutas vermelhas, maçã vermelha, repolho-roxo, rabanete.
		Flavonóis	Branca/amarela	Cebolas, couve-flor
		Taninos	Vermelha-marrom	Vinho, chá-preto.
Compostos N-heterocíclicos	Betalaínas	Betacianinas	Púrpura/vermelha	Beterraba-vermelha, beterraba-branca, figo-da-índia.

Fonte: (DAMODARAN e PARKIN, 2019).

Alimentos sem aditivos são muito procurados por consumidores que optam pela alimentação mais saudável. Na ausência deste tipo de produto, eles escolhem os que contêm aditivos naturais (CAROCHO; MORALES; FERREIRA, 2015).

Os pigmentos naturais têm menor poder corante, baixa estabilidade e podem interagir com outros ingredientes alimentares (SIGURDSON; TANG; GIUSTI, 2017). Além disso, deve-se ter uma atenção redobrada na utilização destes, pois eles apresentam diferentes características em termo de solubilidade, pH, estrutura, qualidade microbiológica e a presença de outros ingredientes, (HOUGHTON e HENDRY, 2012) como a presença de água e substâncias que podem causar sua solubilização.

Segundo Boo et al. (2012), a cor é um parâmetro decisivo para o consumidor, pois é um fator que influencia diretamente a qualidade final do produto. Gomes (2012) afirma que, embora os pigmentos naturais possuam algumas desvantagens quando comparados com os corantes artificiais, como citado acima, além do alto custo, esses vêm sendo usados na indústria alimentícia sem nenhum indício de causarem algum dano à saúde.

Por outro lado, o estímulo em utilizá-los nas formulações de produtos alimentícios vem aumentando a cada dia juntamente com o conhecimento do consumidor a respeito dos seus benefícios à saúde. Dentre eles, estão suas propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias, proteção contra danos oxidativos a componentes celulares, prevenção de doenças cardiovasculares e o câncer (HASLER e BLUMBERG, 1999; FINLEY, 2005; LILA, 2004; LAMPE, 2004; KELLEY e BENDICH, 1996; DUBICK e OMaye, 2001).

3.2 Clorofila

As clorofilas são os pigmentos naturais verdes mais abundantes na natureza, podendo ser encontradas nas plantas, algas e bactérias fotossintéticas. Elas estão presentes nos cloroplastos das folhas e em outros tecidos vegetais ou parte deles, possuindo uma coloração verde oliva (DOWNHAM e COLLINS, 2000).

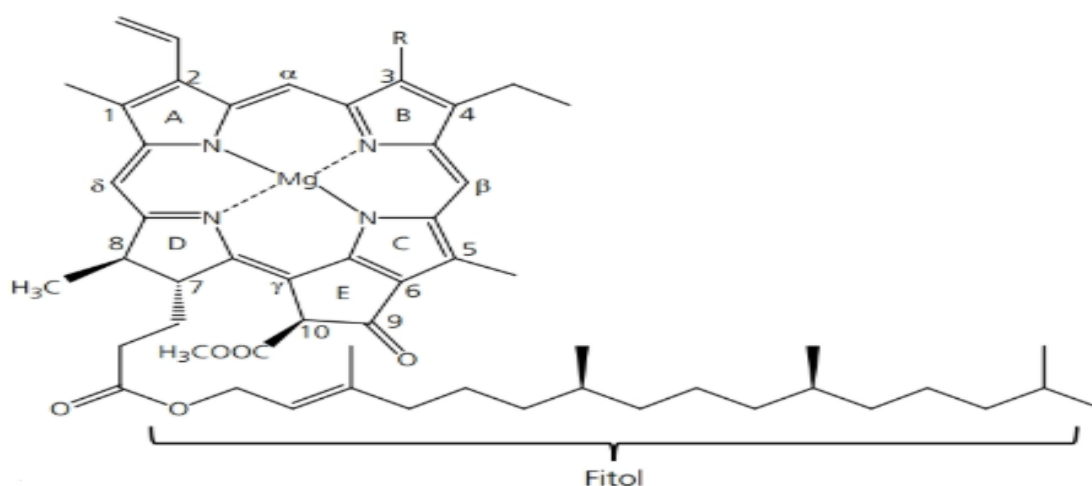
Estes pigmentos são quimicamente instáveis, sensíveis a luz, à altas temperaturas, ao oxigênio e a degradação química, podendo mudar a percepção e

a qualidade dos produtos alimentícios quando são alterados ou destruídos (SCHOEFS, 2002).

Moléculas de clorofila são cíclicos tetrapirrólicos substituídos com um átomo de magnésio centralmente coordenado. Elas são derivadas da porfirina, que é uma estrutura macrocíclica totalmente insaturada contendo quatro anéis pirrólicos ligados por pontes de metino (DAMODARAN e PARKIN, 2019).

O fitol é um álcool isoprenoide monoinsaturado constituído por 20 carbonos. O grupo fitol é responsável pela característica lipossolúvel das clorofilas. Ele liga a molécula de clorofila às regiões hidrofóbicas da membrana tilacoide dentro do cloroplasto (DAMODARAN e PARKIN, 2019). A perda do grupo fitol influencia a ação catalítica da enzima clorofilase, bem como as condições de acidez do meio (ALMEIDA, 2017).

Figura 1. Estrutura química da clorofila



Fonte: (DAMODARAN e PARKIN, 2019).

Quimicamente, existe uma família de substâncias de clorofilas semelhantes entre si na natureza, comprovando que a mesma não é uma molécula isolada e que podem ser denominadas como clorofila *a*, *b*, *c* e *d*. As clorofilas *a* e *b* encontram-se na natureza numa proporção de 3:1, respetivamente, e diferem nos substituintes do carbono C-3 (ALMEIDA, 2017).

A clorofila *a* possui um grupo metil e é considerada a mais importante e abundante desta família, correspondendo a aproximadamente 75% da quantidade total dos pigmentos verdes encontrados nos vegetais. A clorofila *b* é semelhante a

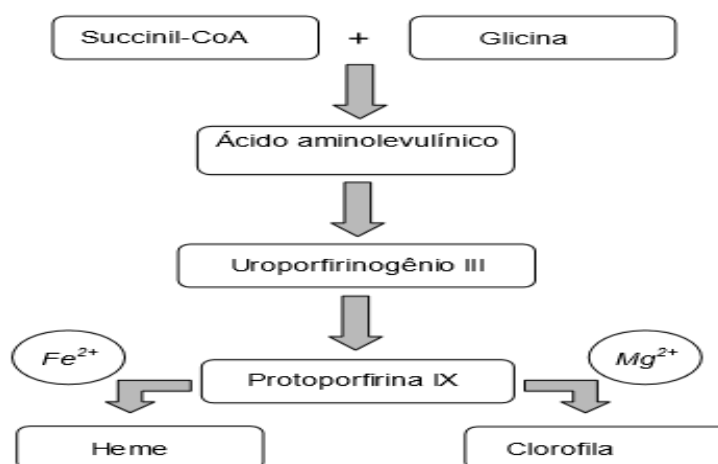
a, diferenciando apenas na substituição no anel pirrólico II da sua estrutura. A clorofila *b* pode ser convertida em clorofila *a* através de uma enzima chamada clorofila *a* oxigenase, que catalisa a conversão do grupo metilo em grupo aldeído (Xu et al., 2001).

Já as clorofilas *c* podem ser encontradas em feofitas e diatomáceas e a *d* nas algas (LANFER-MARQUEZ, 2003; TAIZ e ZIEGER, 2004).

3.2.1 Rota Metabólica

Sendo uma porfirina, a clorofila é formada a partir do precursor ácido α -aminolevulínico (ALA) que por sua vez é originário da condensação de succinil-CoA com glicina. O ALA é transformado para uroporfirinogênio III, que é o primeiro macrociclo tetrapirrólico e precursor de todos os tetrapirróis naturais (cloro e hemes). Uma modificação enzimática leva à protoporfirina IX, e depois disso a biossíntese difere entre os grupos tetrapirrólicos. Quando ferro é incluído no centro da porfirina, forma-se heme, e quando se insere magnésio, a molécula formada é a clorofila (BORRMANN, 2009).

Figura 2: Esquema da biossíntese da clorofila.

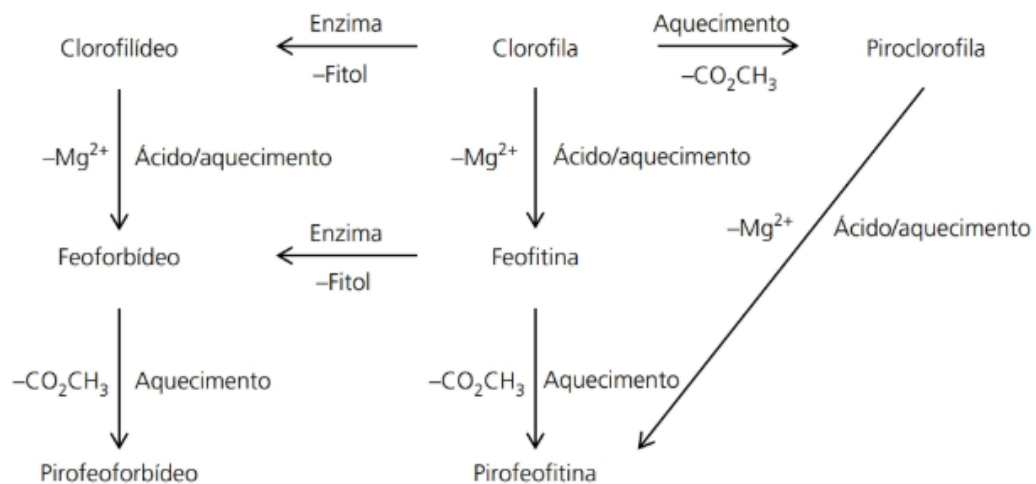


Fonte: (BORRMANN, 2009).

3.2.2 Principais alterações da clorofila

Segundo Ribeiro e Seravalli (2007) e Damodaran E Parkin (2019), existem alguns fatores que podem modificar as clorofilas quimicamente como pH, presença de metais bivalentes, aquecimento, enzimas e alomerização. A instabilidade das clorofilas faz com que sejam aditivos pouco utilizados (LIDON e SILVESTRE, 2007).

Figura 3: Esquema das alterações da clorofila e seus derivados por meio dos fatores de acidez e calor/aquecimento.



Fonte: (DAMODARAN e PARKIN, 2019).

- pH: em meio alcalino, elas perdem o fitol, originando-se em clorofilidas, adquirindo cor verde mais brilhante e tornando-se solúveis em água. Já em meio alcalino forte (pH>8,0), a estrutura do vegetal se degrada, pois ocorre a desmetoxilação da pectina e alteração de sabor (RIBEIRO e SERAVALLI, 2007).

Em pH ácido ainda fraco, ocorre a perda do íon magnésio, o qual é substituído facilmente por íons H⁺, dando origem às feofitinas e alterando sua cor para verde-castanho. Já em meio ácido forte, além do íon magnésio ser removido e substituído por prótons, a clorofila ainda perde o fitol, formando forfobídeos. A estrutura do vegetal também é degradada (SERAVALLI e RIBEIRO, 2007). Isto

indica que, se o pH do meio não for controlado, eventualmente ocorrerá alteração da clorofila, resultando em outro composto onde não há importância na sua utilização.

- Calor: os derivados da clorofila formados durante aquecimento ou processamento térmico podem ser classificados em dois grupos, com base na presença ou na ausência do átomo de magnésio no centro tetrapirrólico. Os derivados contendo magnésio são de cor verde, ao passo que os derivados isentos de magnésio têm cor castanho-oliva (DAMODARAN e PARKIN, 2019). Este fator pode causar a desnaturação das proteínas que protegem a clorofila, as quais podem reagir com os ácidos formados no suco celular, resultando na perda do íon magnésio pelas clorofilas, o qual é substituído por dois prótons fornecidos pelo ácido, formando feofitina, mudando sua coloração original (SERAVALLI e RIBEIRO, 2007). Essa reação é irreversível (DAMODARAN e PARKIN, 2019).

- Presença de luz e oxigênio: a clorofila é protegida da destruição através dos lipídios e carotenoides associados nos tecidos vegetais. A partir do momento em que essa proteção é perdida, elas se tornam sensíveis à fotodegradação (SERAVALLI e RIBEIRO, 2007). Quando isso ocorre, estando presentes luz e oxigênio, as clorofilas branqueiam-se irreversivelmente (DAMODARAN e PARKIN, 2019).

- Presença de metais bivalentes: os metais bivalentes, como cobre e zinco, substituem o íon magnésio, formando complexo verde brilhante (verdes (RIBEIRO e SERAVALLI, 2007). Os complexos de zinco e cobre são mais estáveis em meio ácido que em soluções alcalinas (DAMODARAN e PARKIN, 2019).

- Enzimas: a clorofilase e a feofitinase são duas enzimas conhecidas por catalisar a degradação da clorofila durante a senescência da planta, o amadurecimento dos frutos e sob algumas condições de processamento de vegetais (DAMODARAN e PARKIN, 2019). A degradação da clorofila pela clorofilase ocorre pela remoção do fitol, formando clorofilídios verdes (RIBEIRO e SERAVALLI, 2007) A feofitinase é a hidrolase mais recentemente descoberta que cliva o fitol das feofitinas isentas de magnésio para formar feoforbídeos de cor castanho-oliva.

- Alomerização: consiste na degradação da clorofila quando a mesma é dissolvida em álcool ou outros solventes, e expostas ao ar. Esse processo está associado à absorção de oxigênio equimolar para as clorofilas presentes e à oxidação do anel E para a posição C-10 (SEELY, 1996).

3.2.3 Benefícios da Ingestão da Clorofila à saúde

Os pigmentos naturais estão relacionados com atividades biológicas importantes. Os seus efeitos benéficos relativos à promoção da saúde estão associados às suas atividades antioxidantes, à prevenção de processos oxidativos (estresse oxidativo), aos efeitos anti-inflamatórios e à prevenção das doenças crónicas não transmissíveis (CHEW e PARK, 2004).

Dentre os possíveis efeitos biológicos comprovados por estudos científicos, as clorofilas tem mostrado efeitos benéficos à saúde por suas propriedades antimutagênicas e antígenotóxicas (LILA, 2004). Vários estudos sobre os efeitos preventivos do câncer dos derivados da clorofila foram realizados (EGNER, MUÑOZ e KENSLER, 2003; CHING-YUN et al., 2008). A clorofila é uma boa fonte de nutrientes antioxidantes, como é o caso das vitaminas A, C e E, que ajudam a neutralizar moléculas nocivas (radicais livres) no organismo que podem causar danos às células saudáveis.

Estes compostos são capazes de proteger as células contra processos oxidativos e contra a iniciação e progressão do cancro, de forma a melhorar a capacidade de linfócitos humanos em resistir aos danos oxidativos induzidos pelo peróxido de hidrogénio (H_2O_2), procedendo assim como um anti-inflamatório e antioxidante (SOUZA, 2012), prevenindo o processo da aterosclerose bem como das DCNT, especialmente das doenças cardiovasculares aterotrombóticas.

Lanfer-Marquez (2003) revisando sobre o assunto, relata diversos benefícios dos derivados da clorofila e da clorofilina cúprica (clorina e4 e clorina e6). Dentre elas, relata-se sua atividade antioxidante, inibição da peroxidação lipídica em sistemas biológicos, potente atividade mutagênica, além de correlação positiva entre a concentração de clorofila em diversos extratos vegetais e a sua capacidade de inibir mutações pelo teste clássico de Ames.

Muitos estudos apoiam que as clorofilas e seus derivados têm propriedades antioxidantes (HOSHINA et al., 1998; SAKATA et al., 1990; FERRUZZI et al., 2002; SATO et al., 1986), mas alguns estudos mostraram que a clorofila foi responsável por um efeito pró-oxidante na oxidação dos óleos (WANASUNDARA e SHAHIDI, 1998; ENDO, USUKI e KANEDA, 1985; USUKI, ENDO e KANEDA, 1984). O pró-oxidante e as propriedades antioxidantes das clorofilas e seus derivados dependem da presença de luz, quando no meio escuro as clorofilas e seus derivados atuam como antioxidantes, caso contrário, pró-oxidantes.

As pedras de oxalato de cálcio são popularmente conhecidas como pedras nos rins. De acordo com Tomazic e Nancollas (1980) e outros autores, a clorofilina possui a capacidade de inibir o crescimento do oxalato de cálcio di-hidratado; onde a fase primária na formação de cálculos de oxalato é considerada.

Os autores ainda afirmam que, a clorofila possui várias propriedades terapêuticas, como: estimulante do sistema imunológico, capacidade de ajudar a combater a anemia, desintoxica o fígado, possui a capacidade de normalizar a pressão arterial, entre outros.

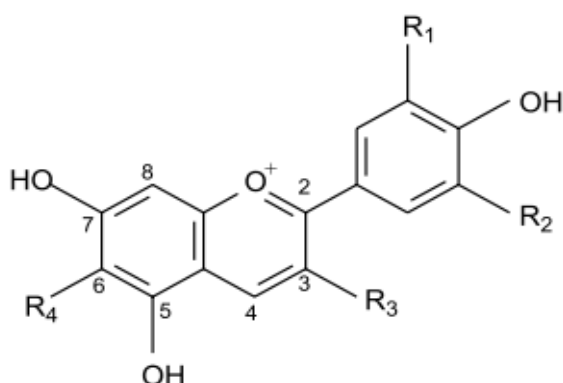
3.3 Antocianinas

As antocianinas são o maior grupo de pigmentos heterosídeos hidrossolúveis (pigmentos associados com açúcares), encontrados no vacúolo das células de plantas expostas à luz (TANAKA et al. 2010; LIN-WANG et al. 2011; LIU et al. 2012), sendo responsáveis pela maioria das colorações vermelhas, azuis e púrpuras das flores (GHOSH e KONISHI 2007; MILLER et al. 2011).

Como importantes fontes de antocianinas na dieta podem ser citadas as frutas como açaí, ameixa, amora, cereja, figo, framboesa, uva, maçã, morango e acerola e os vegetais como a batata roxa, berinjela, repolho roxo e outros (EIBOND et al., 2004).

As antocianinas são formadas por um anel A aromático que se liga a um anel B heterocíclico, o qual contém uma molécula de oxigênio e que se liga a um anel C aromático, por ligação carbono-carbono. A essa estrutura estão ligados açúcares na posição 3 e 5, podendo variar entre glicose, ramnose, galactose ou arabinose (COUTO et al., 2017).

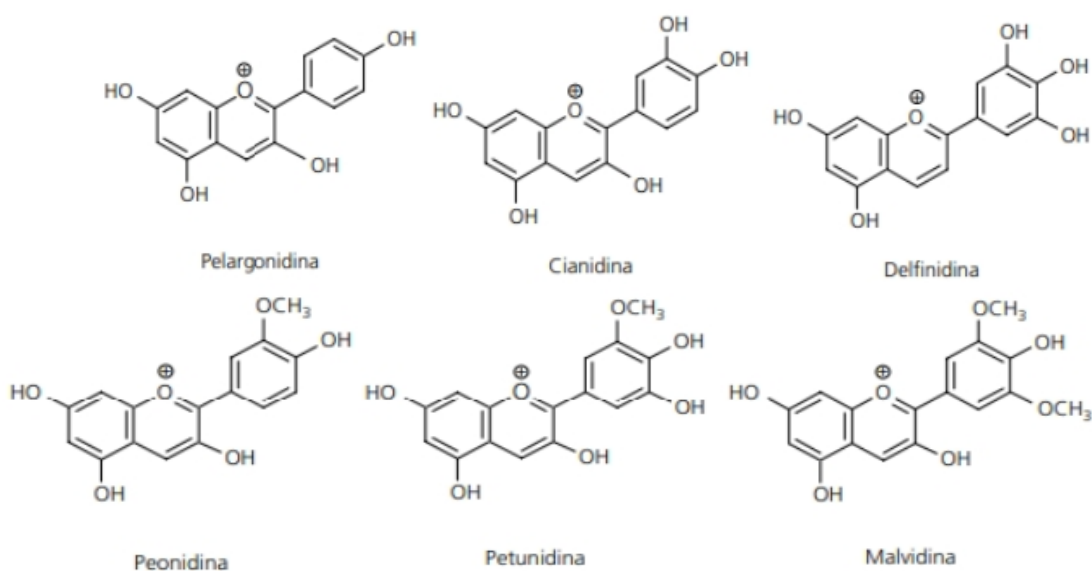
Figura 4: Estrutura básica do cátion flavilium



Fonte: Guimarães et al. (2012)

De acordo com Bhagwat et al. (2013), os tipos de antocianina mais conhecidas se dão pela mudança estrutural do anel B, que resultam em: Cianidina, Delfinidina, Malvinidina, Pelargonidina, Peonidina e Petunidina, sendo a mais comum a Cianidina, presente em 90% das frutas.

Figura 5: Estruturas dos tipos de antocianinas.



Fonte: (DAMODARAN e PARKIN, 2019).

3.3.1 Rota metabólica

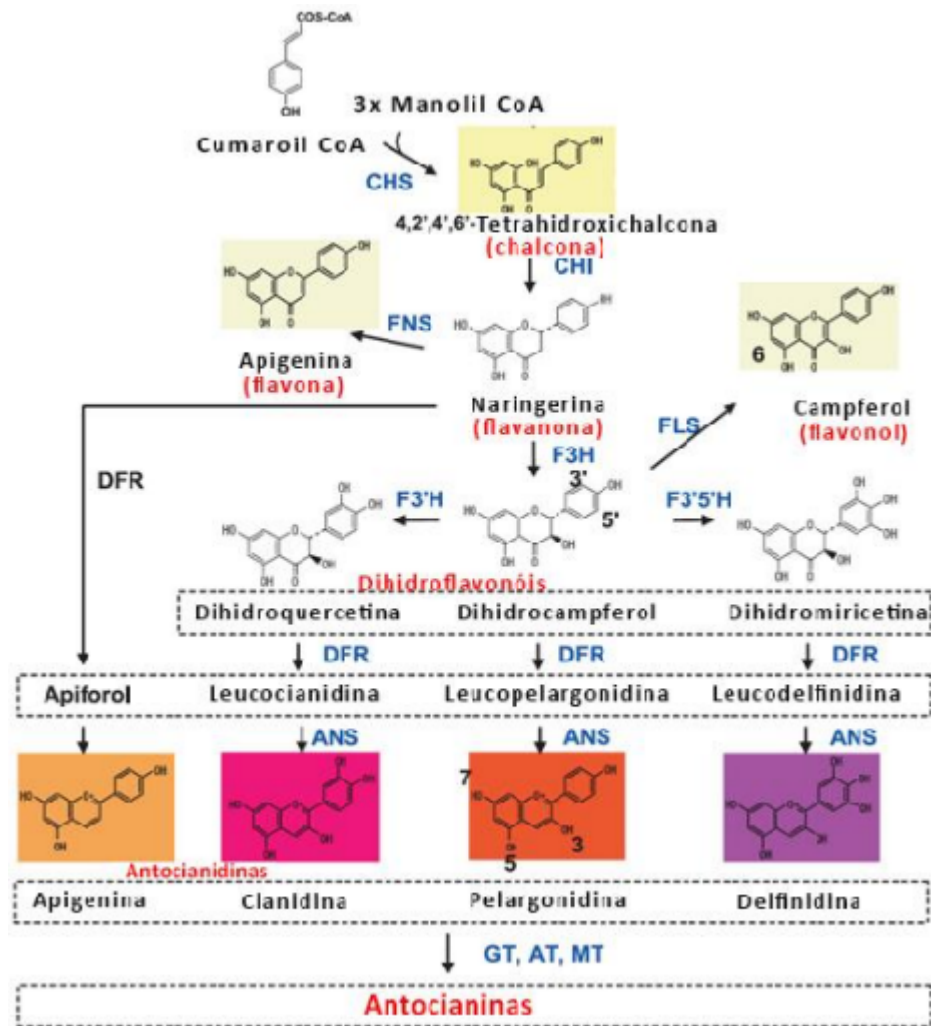
De acordo com Grotewold (2006) e Chiu et al. (2010), a via de biossíntese de antocianinas é a mais estudada em plantas sendo regulada por estímulos ambientais bióticos e abióticos (Weiss 2000).

Segundo Forkmann (1991) e outros autores, a biossíntese da antocianina dá início com a ação da enzima *chalcona-sintase* (*CHS*), que catalisa a reação de condensação de três moléculas de malonil-CoA com uma molécula de p-coumaroil-CoA, produzindo o primeiro flavonoide formado em diversas plantas, a naringenina chalcona (tetrahidroxichalcona). Reações enzimáticas subsequentes de *CHS* para naringenina são catalisadas pela *chalcona isomerase* (*CHI*) (LIU et al., 2012). A *chalcona* fornece o precursor para todas as classes de flavonoides, entre elas, as antocianinas.

Posteriormente, a naringenina é hidroxilada pela *flavanona 3-hidroxilase* (*F3H*), produzindo dihidrokaempferol, que é um dihidroflavonol, que também é hidrolisado pelas enzimas *flavonoide 3-hidroxilase* (*F3'H*) ou *flavonoide 3'5' hidroxilase* (*F3',5'H*) na posição 3' ou 5' do anel B, que produz dihidroquercetina ou dihidromiricetina respectivamente (TANAKA et al. 2008; LIU et al. 2012).

Ainda seguindo a reação, os precursores de antocianidinas são convertidos pela enzima *dihidroflavonol 4-redutase* (*DFR*), formando leucoantocianidinas não coloridas, as quais provêm estrutura para a biossíntese de antocianinas (IRANI et al. 2003; DAVES e SCHWINN, 2006). Através de consecutivas reações da enzima *antocianidina sintase* (*ANS*), as leucoantocianidinas são convertidas em antocianidinas (LO PIERP et al. 2005; GROTEWOLD 2006; TANAKA et al. 2010; LIU et al. 2012), as quais também são convertidas em antocianinas “coloridas” pela ação da enzima *GT* (*O-glucosoltransferases*).

Figura 6: Via biossintética dos flavonoides com destaque para a formação das antocianinas



Fonte: (MORO, 2013); Adaptado por Tanaka et al. 2008.

3.3.2 Principais alterações das antocianinas

Damodaran e Parkin (2019) e Leichtweis (2018) afirmam que, existem fatores que possuem grande influência na degradação das antocianinas, sendo este segundo o pH, temperatura, luz e copigmentação.

- pH: é certamente o parâmetro de maior importância em relação à coloração das antocianinas, visto que a cor destas moléculas é dependente do pH que sofrem transformações reversíveis com as variações deste fator (Constant et al., 2002). Quando em condições ácidas, elas possuem uma maior estabilidade, e sua degradação pode ocorrer por diversos fatores, podendo ser durante sua extração, mas também durante seu processamento ou armazenamento.

- Temperatura: Assim como na maioria das reações químicas, a estabilidade e a degradação das antocianinas são influenciadas pela temperatura. À medida que as soluções de antocianinas são submetidas a temperaturas superiores à temperatura ambiente (25 °C), maior será a sua degradação (Lopes et al., 2007).

- Luz: elas geralmente são instáveis quando expostas a luz UV, visível ou a outras fontes de radiação ionizante, pois a luz provoca um aumento da degradação térmica das antocianinas, através da formação de um estado de excitação do catião flavílico (Houghton & Hendry, 2012).

- Copigmentação: A reação de copigmentação é uma das grandes responsáveis pela estabilidade das antocianinas na natureza, mantendo, por exemplo, a sua cor viva nos tecidos vegetais, que possuem pH típico entre 3,5 e 5,5. O aumento do comprimento de onda é causado por este fenômeno, resultando na redução na distribuição de carga local ou na polaridade da antocianina após a complexação com o copigmento, e assim um aumento na intensidade da cor (Houghton e Hendry, 2012).

3.3.3 Benefícios da ingestão de antocianinas à saúde

As propriedades nutracêuticas das antocianinas se baseiam nas suas atividades antioxidantes, anti-inflamatório, como agente redutor, quelante de metais, estimulante das enzimas de fase II da detoxificação hepática, redução da peroxidação lipídica e da proliferação celular (AZA-GONZÁLEZ; NÚÑEZ-PALENIUS; OCHOA-ALEJO, 2012; BELLO-PÉREZ et al., 2016; BURIN et al., 2010; SERNA-SALDÍVAR et al., 2013).

A capacidade antioxidante das antocianinas está relacionada à sua estrutura química (PRIOR, 2003), bem como da presença de elétrons doadores no anel aromático da estrutura, devido à capacidade desse anel suportar o desaparecimento de elétrons (KUSKOSKI, 2004). A presença de grupos hidroxilas na posição 3 e 4 do anel B conferem tal propriedade. A presença de açúcares na molécula de antocianina reduz sua capacidade antioxidante (KUSKOSKI, 2004).

As espécies reativas de oxigênio (EROs) são de origem endógena e exógena. As fontes exógenas incluem a luz ultravioleta, irradiações ionizantes e os agentes químicos. As EROs são consequências do metabolismo normal das células, podem ocorrer também devido a processos patológicos, como ocorre na resposta inflamatória (BERRA; MENCK; MASCIO, 2006).

Segundo Volp et al. (2008), as antocianinas juntamente com outros mecanismos de defesa atuam como mecanismo de defesa contra os radicais livres, que interferem nos sistemas que produzem esses radicais.

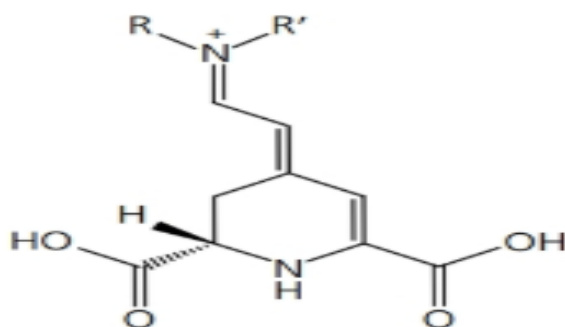
Estudos epidemiológicos sugerem que o aumento da ingestão de frutas e verduras está relacionado com menor risco de desenvolvimento de tumores (DING et al., 2006; LIU, 2004; MALDONADO-CELIS; ARANGO-VARELA; ROJANO, 2014; PANATO, et al., 2007).

Experimentos em animais mostraram que as espécies vegetais da família crucífera, do gênero Brassica (brócolis, couve-flor, repolho, couve, couve de Bruxelas), fontes de antocianinas, estão associadas à prevenção do câncer quando comparadas ao consumo de outras hortaliças. Apresentando propriedades que reduzem os danos ao DNA (FIMOIGNARI; HRELIA, 2007).

3.4 Betalaínas

Quimicamente, as betalaínas são definidas por uma estrutura que engloba todos os componentes que apresentam uma estrutura geral formada pelo ácido betalâmico acompanhado de um radical R1 ou R2, os quais são uma representação geral dos possíveis substituintes desse ponto de estrutura, podendo ser um simples hidrogênio a um complexo substituinte. A variação desses grupos é em função das diferentes fontes de onde podem ser obtidos esses pigmentos e determinam sua tonalidade e estabilidade (VOLP, RENHE, STRINGUETA, 2009).

Figura 7: Estrutura geral da betalaína

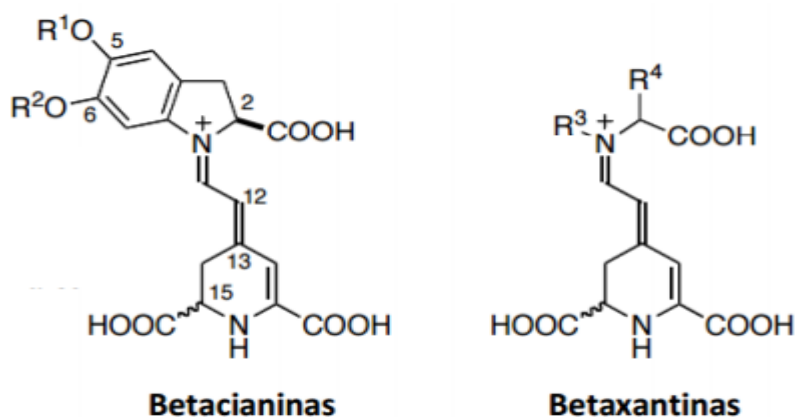


Fonte: (DAMODARAN e PARKIN, 2019).

Na natureza, foram identificadas mais de cinquenta estruturas. (CAI et al., 2005; DELGADO-VARGAS et al., 2000; SCHOEFS, 2004) Entre as plantas altas a ocorrência das betalaínas é restrita a 10 famílias da ordem da Caryophyllales e podem ser encontrados no reino fungi como a *Amanita*, *Hygrocybe* e *Hygrosporus*. (CAI et al., 2005; DELGADO-VARGAS et al., 2000).

As betacianinas podem ser classificadas por sua estrutura química em quatro tipos: betanina, amarantina, gonferina e bougainvilina. Até o momento são descritos aproximadamente 50 tipos de betacianinas (vermelhos) e 20 tipos de betaxantinas (amarelos). As beterrabas contêm ambos os corantes, cerca de 75-95% de betacianina (betanina) e aproximadamente 95% de betaxantina (vulgaxantina I) (CAI et al., 2005).

Figura 8: Estrutura química da betacianina e betaxantina.



Fonte: (GONSALVES et al., 2015).

Betalaínas são alcaloides coloridos, atóxicos e solúveis em água que substituem as antocianinas em todas as famílias de plantas da *Ordem Caryophyllales*, exceto nas famílias *Caryophyllaceae* e *Molluginaceae* (STINTZING e CARLE, 2008).

Dentre alguns exemplos de fontes de betalaínas podemos citar as beterrabas roxas e amarelas (*Beta vulgaris*), o cogumelo (*Amanita muscaria*), algumas flores como a maravilha ou onze-horas (*P. grandiflora*), o amaranto (*Amarathus* spp.) e a primavera (*Boungavillea* spp.), a pitaya rosa e a acelga de talo (STINTZING e CARLE, 2008).

As betalaínas são um grupo de pigmentos que compreendem as betacianinas, pigmentos vermelhos, e as betaxantinas, pigmentos amarelos, cuja coloração não é afetada na mesma intensidade pelo pH como as antocianinas. A principal betacianina é a betanina, glicosídeo de betacianina, que perfaz cerca de 75 a 95% do total de pigmentos da beterraba e os dois principais pigmentos amarelos são vulgaxantina I e vulgaxantina II (RIBEIRO e SERAVALLI, 2007).

3.4.1 Rota metabólica

A biossíntese de betalaínas pode ser resumida em quatro passos chaves (SUNNADENIYA et al. 2016; HATLESTAD et al. 2012; TERRADAS e WYLER, 1991; ROBERTS et al. 2010; GANDÍA-HERRERO e GARCÍA-CARMONA, 2012). A oxidação enzimática de L-tirosina por oxigênio, levando à L-3,4-diidroxifenilalanina (L-DOPA), a oxidação enzimática de L-DOPA a 4,5-seco-DOPA, posteriormente a Hbt e o acoplamento aldimínico do ácido betalâmico com aminoácidos ou aminas. As duas últimas etapas são espontâneas em meio ácido. (MUELLER, HINZ e ZRYD, 1997; SCHLIEMANN et al. 1999).

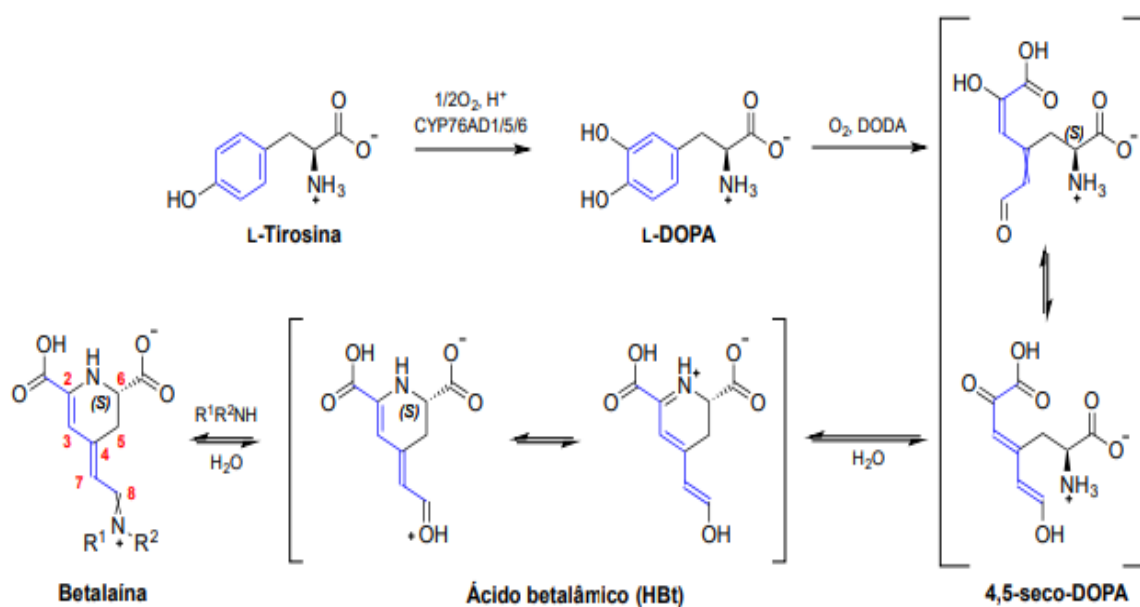
Betalaínas são sintetizados a partir de tirosina, um aminoácido aromático que é produzido principalmente em plantas através da via do chiquimato (HERRMANN, 1995; TZIN e GALILI, 2010). A tirosina é inicialmente hidroxilada a partir de 3,4-di-hidroxi-L-fenilalanina (L-DOPA) (STEGLICH e STRACK, 1990).

Logo após, ocorre a conversão do L-DOPA através de duas reações seguidas pela enzima DOPA 4,5-dioxigenase, resultando em ácido betalâmico. (GIROD e ZRYD, 1991; CHRISTINET et al., 2004).

Alternativamente, o L-DOPA é oxidado e ciclizado para ciclo-DOPA, que condensa espontaneamente com ácido betalâmico, formando o precursor da betacianina, a betanina (SHLIEMANN et al., 1999), a qual sofre um processo de glicosilação na posição 5'O ou 6'O, formando betanina ou gomfrenina, respectivamente, sendo sujeitas a passarem por reações de glicosilação e acilatina, sintetizando vários compostos de betacianina (STRACK et al., 2003).

Seguidamente, a betanidina é glucosilada nas posições 5'O ou 6'O, para formar betanina ou gonfrerina, respetivamente que, por sua vez, podem passar por reações de glicosilação e acilação, originando derivados de betacianina (7, 11).

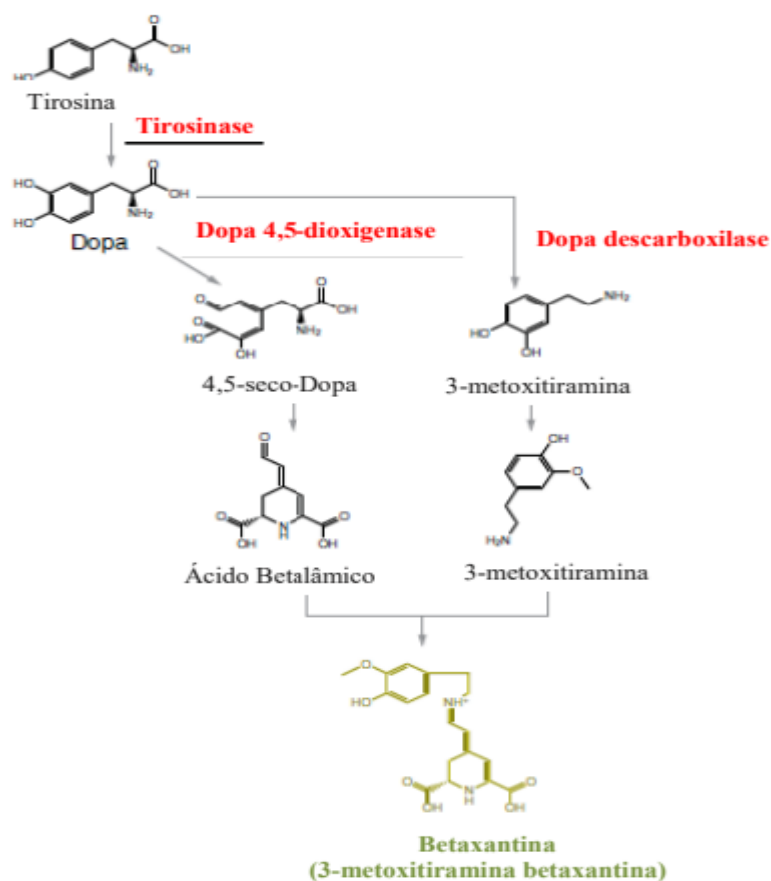
Figura 9: Simplificação da biossíntese de betalainas.



Fonte: (PIOLI, 2018)

A formação das betaxantinas, de cor amarela, ocorre através do processo de condensação de ácido betalâmico com aminoácidos (por exemplo, serina, valina, leucina, isoleucina e fenilalanina), derivados de aminoácidos (por exemplo, 3-metoxitiramina) ou outras aminas, em detrimento de ciclo-dopa ou derivados do mesmo (POLTURAK e AHARONI, 2018; MIGUEL, 2018; GROTEWOLD, 2006).

Figura 10: Esquema da biossíntese da betaxantina.



Fonte: Adaptado por Grotewold (2006), Tradução de Gonçalves (2018).

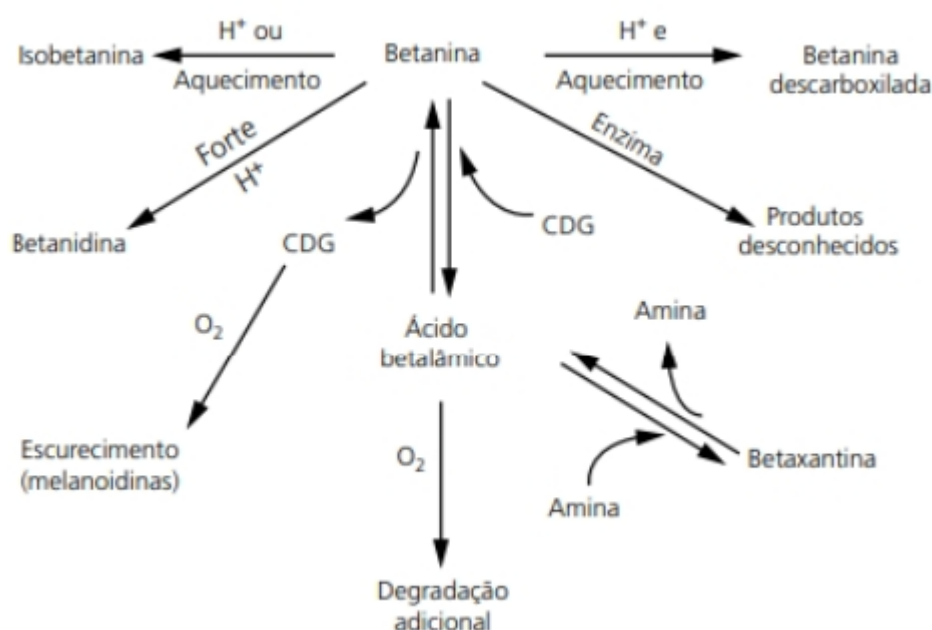
3.4.2 Principais alterações das betalainas

Assim como outros pigmentos naturais, as betalainas são afetadas por diversos fatores ambientais (DAMODARAN e PARKIN, 2019).

- Calor e/ou pH: em condições alcalinas moderadas, a betanina é hidrolisada, mudando sua coloração de vermelho para amarelo após a hidrólise. Essa reação também ocorre durante o aquecimento de soluções ácidas de betanina ou durante o processamento térmico de produtos que contenham beterraba, mas, nesses casos, de forma mais lenta (SCHWARTZ, 1983). O pH também influencia na sua degradação. Quando se encontram em valores na faixa de 3 a

7 de uma maneira geral, a cor das betacianinas não são afetadas. Já com valores de pH inferiores a 3, a cor da betanona é alterada para violeta, e em valores superiores a 7, elas passam para a coloração azul. Acima de 10 a betanina é degradada originando ácido betalâmico e ciclodopa-5-O-glicosídeo incolor, sendo a reação reversível com o aumento do pH entre 4-5.

Figura 11: Degradação da betanina pela acidez e/ou calor.



Fonte: (DAMODARAN e PARKIN, 2019).

- Oxigênio e luz: esses fatores acarretam sua degradação e descoloração. Em soluções que contêm excesso molar de oxigênio, a perda da betanina segue uma cinética de primeira ordem. A degradação da betanina desvia-se de uma cinética de primeira ordem quando a concentração molar de oxigênio é reduzida para níveis próximos aos da betanina. Na ausência de oxigênio, a estabilidade aumenta. (WETTASINGHE et al, 2002). A oxidação das betalaínas é acelerada pela luz (ATTOE e ELBE, 1981). A presença de antioxidantes, como ácido ascórbico e ácido isoascórbico, melhora a estabilidade de betalaína (ATTOE e ELBE, 1985; BILYK et al, 1981).

- Alteração enzimática: As peroxidases estão presentes em beterraba-vermelha e podem catalisar a degradação oxidativa das betalaínas. As peroxidases demonstraram degradar as betacianinas a um ritmo mais rápido do que as betaxantinas (WASSERMAN et al., 1984).

As polifenoloxidasas também estão presentes nas beterrabas-vermelhas e podem catalisar a degradação das betalaínas. Elas são enzimas que contêm cobre e são responsáveis pelo escurecimento de muitas frutas e vegetais. No extrato de beterraba, a atividade da polifenoloxidase é maior em pH 7, ao passo que a atividade da peroxidase é maior em pH 6 (IM J-S et al., 1990).

As peroxidases e polifenoloxidasas de beterraba podem ser inativadas em temperaturas acima de 70 e 80 °C, respectivamente, (IM J-S et al., 1990), bem como tratamento com alta pressão de dióxido de carbono (LIU et al., 2008).

3.4.3 Benefícios da ingestão de betalaínas à saúde

Dentre suas propriedades funcionais, as betalaínas são identificadas como um antioxidante natural (SCHOEFS, 2004; STRACK et al., 2004; TESORIERE, 2004). Após estudos de biodisponibilidade alguns autores sugerem que as betalaínas e betanina estão envolvidas na proteção da partícula de LDL-colesterol contra modificações oxidativas (NETZEL et al., 2005; TESORIERE et al., 2004).

Estudos realizados por Tesorieri et al. (2004) demonstraram resultados positivos acerca da ingestão de betalaínas por oito voluntários saudáveis. Ao ingeri-las, as mesmas eram incorporadas nas partículas de LDL-colesterol, as quais se tornaram mais resistentes ao estresse oxidativo.

Opuntia (*Opuntia* spp.) é um cacto suculento originário do México cuja fruta tem polpa rica em aminoácidos e apresenta tonalidades avermelhadas (STINTZING et al., 2002).

Estudos realizados com a suplementação da polpa de *cactus pear* durante alguns dias também obteve resultados positivos. Ao consumir a fruta resultou na diminuição ao dano oxidativo dos lipídios e aumentou os níveis de antioxidantes (TESORIERE et al., 2004).

Outras propriedades funcionais das betalaínas incluem atividades antivirais e antimicrobianas (LILA, 2004). De fato, a literatura científica relata que as betalaínas possuem elevado efeito anti-radicais livres, representando uma nova classe de antioxidantes cationizados na dieta. Em estudo que avaliou a atividade antioxidante de 19 diferentes betalaínas de plantas da família *Amaranthaceae*, os resultados confirmaram que todas as betalaínas testadas exibiram forte atividade antioxidante (CAY et al., 2005).

3.5 Aplicação de pigmentos naturais na indústria de alimentos

Devido às alterações que podem ocorrer na coloração do produto em algumas etapas como processamento, estocagem, embalagem ou distribuição, as cores são adicionadas aos alimentos com o intuito de devolver a aparência original e tornar o alimento visualmente mais atraente (VELOSO, 2012).

De acordo com Lopes et al. (2007), são disponibilizadas duas classes diferentes de corantes para utilização industrial, sendo eles os naturais e os sintéticos.

No que diz respeito à indústria alimentar existe um grande avanço na substituição de corantes artificiais por naturais, devido aos efeitos prejudiciais de alguns corantes artificiais nomeadamente, urticárias, asma e reações imunológicas. Contudo, os corantes artificiais continuam a ser muito utilizados. (CAROCHO et al., 2014; RODRIGUEZ-AMAYA, 2016).

Segundo Rodriguez-Amaya et al. (2016) diante deste cenário, o mercado tem sido motivado a colorir os alimentos com a utilização de pigmentos de origem vegetal que, apesar de serem caros, são mais seguros, além de apresentarem propriedades funcionais ao organismo humano.

Apesar de apresentarem baixa estabilidade e alto custo, o desenvolvimento de pesquisas para novos pigmentos e sua estabilidade está sendo encorajado para que possam substituir os sintéticos (BARATA e SCHIOZER, 2007).

A aplicabilidade destes corantes à um determinado alimento ou bebida depende das suas propriedades específicas. Alguns podem ser aplicados diretamente nos alimentos, enquanto outros necessitam de uma determinada formulação (DOHLER, 2016).

O pigmento clorofila está presente em diversos alimentos, dentre eles temos a alface, o espinafre e plantas verdes. Geralmente ela é aplicada na indústria alimentícia em produtos que se desejam obter essa coloração, como produtos lácteos, massas, balas e confeitos, recheio de biscoito, etc. (CAMPOS, 2010)

Hoje, o extrato de beterraba vermelha é a única fonte comercialmente usada de betalaínas como corantes alimentares (Rodriguez-Amaya, 2016). Sua utilização na indústria alimentícia é bem elevada, sendo aplicada em alimentos como gelatinas, sobremesas, produtos de confeitaria, misturas secas, produtos avícolas, laticínios e produtos cárneos. (VOLP, RENHE, STRINGUETA, 2009). Sua aplicação se torna mais adequada em alimentos neutros e com baixa acidez, pelo fato de serem mais instáveis na faixa de pH entre 3-7 (STINTZING e CARLE, 2007).

Uma vez que a existência deste pigmento no mundo vegetal consumível é escassa (inferior a 1%), têm sido feitos estudos para aumentar o rendimento das betalaínas na beterraba (vermelha) uma vez que é o único a ser usado comercialmente, ou procurar o pigmento noutras plantas e em culturas de células que pudesse ser extraído, bem como desenvolver novas fontes do pigmento a partir da engenharia metabólica de plantas. (AZEREDO, 2009; POLTURAK e AHARONI, 2018).

Segundo Harborne e Grayer (1988), as antocianinas são consideradas o segundo maior grupo de pigmentos vegetais. Além dos diversos benefícios proporcionados à saúde humana, as antocianinas vêm sendo amplamente utilizadas na indústria alimentícia como corante natural de alimentos e bebidas, devido a sua maior aceitabilidade pelo consumidor, uma vez que o consumo de corantes naturais apresenta menor risco à saúde quando comparados aos sintéticos (KHOO et al., 2017; MALCRIADA e MOTTA, 2005).

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

É uma tendência mundial a redução do uso de corantes sintéticos pelas indústrias de alimentos, apesar da alta estabilidade, estudos indicam que o consumo excessivo pode levar ao aparecimento de reações alérgicas, principalmente no público infantil.

Diante disso, a utilização dos pigmentos vegetais naturais utilizados pela indústria de alimentos irá depender da busca por fontes vegetais que sejam econômica e tecnologicamente viáveis e que possam ser extraídas com uso de técnicas sustentáveis.

Outro fator que deve-se levar em consideração para a sua utilização pela indústria de alimentos é que os pigmentos vegetais possuem baixa estabilidade em alguns condições de processamento e armazenamento. A indústria tem investigado os efeitos das novas técnicas de processamento de alimentos na degradação dos pigmentos.

Além disso, sabe-se dos potenciais efeitos benéficos a saúde quando esses pigmentos são ingeridos, muitas pesquisas tem avaliado a biodisponibilidade desses pigmentos nas matrizes alimentares e no processo digestivo.

A mudança no estilo de vida da população, com tendência a uma alimentação mais saudável e natural tem motivado a indústria de alimentos substituir os corantes artificiais por pigmentos naturais.

5.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGÓCS, A.; DELI, J. Pigments in your food. **Journal of Food Composition and Analysis**. ed.24, p.757, 2011.
- ALMEIDA, J., SOARES, R., SERAFINI, H., PEREIRA, D., BIANCHIN, M., MOURA, C., PLATA-OVIEDO, V., WINSON, I., RIBEIRO, S., PINTO, F. y TERESINHA, C. Lyophilized bee pollen extract: A natural antioxidant source to prevent lipid oxidation in refrigerated sausages. **LWT-Food Science and Technology**, In Press, 1-7, 2016
- ATTOE, E. L.; VON ELBE, J. H. Oxygen involvement in betanine degradation: effect of antioxidants. **J. Food Sci.** Ed.50, p.106–110, 1985.
- ATTOE, E. L.; VON ELBE, J. Photochemical degradation of betanine & selected anthocyanins. **J. Food Sci.** Ed.46, p.1934–1937, 1981.
- AZA-GONZÁLEZ, C.; NÚÑEZ-PALENIUS, H. G.; OCHOA-ALEJO, N. Molecular biology of chili pepper anthocyanin biosynthesis. **Journal of the Mexican Chemical Society**, v. 56, n. 1, p. 93-98, 2012.
- AZEREDO, H. M. C. Betalains: properties, sources, applications, and stability - a review. **Int. J. Food Sci. Technol.** v.44, p.2365-2376, 2009.
- BARATA, L. E. S.; SCHIOZER, A. L. Estabilidade de Corantes e Pigmentos de Origem Vegetal. **Revista Fitos**, v. 3, n. 02, p. 6-24, 2007. Acesso em: 13 fev. 2019.
- BERRA, C. M.; MENCK, C. F. M.; MASCIO, P. D. Estresse oxidativo: lesões no genoma e processos de sinalização no controle do ciclo celular. **Química Nova.**, v. 29, n. 6, p. 1340-1344, 2006.
- BHAGWAT, S.; HAYTOWITZ, D. B; HOLDEN, J.M. **USDA Database for the Flavonoid Content of Selected Foods**, Release 3.1. U.S. Department of Agriculture, p. 2013.
- BILYK, A.; KOLODIJ, M. A.; SAPERS, G. M. Stabilization of red beet pigments with isoascorbic. **J. Food Sci.** Ed.46, p.1616–1617, 1981.
- BOBBIO, P.A.; BOBBIO, F.O. Química do Processamento de Alimentos. (2. ed.). São Paulo: Livraria Varela Ltda., 1995.
- BOO, H., HWANG, S., BAE, C., PARK, S., HEO, B., & GORINSTEINE, S. Extraction and characterization of some natura plant pigments, 2012.

- BORRMANN, D. **Efeito do déficit hídrico em características químicas e bioquímicas da soja e na degradação da clorofila, com ênfase na formação de metabólitos incolores**. Tese - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.
- BURIN, V. M. et al. **Colour, phenolic content and antioxidant activity of grape juice**. Ciênc. Tecnol. Aliment., v. 30, n. 4, p. 1027-32, 2010.
- CAI, Y; SUNB, M.; CORKE, H. **Trends Food Sci. Tech.**, v.16, p.370, 2005.
- CAMPOS, M. V. Corantes Naturais nos Alimentos. 2010. Disponível em: <<http://www.revistavigor.com.br/2010/05/25/corantes-naturais-nos-alimentos/>>. Acesso em 12 de outubro de 2016.
- CAROCHO, M., MORALES, P., FERREIRA, I., Natural food additives: Quo vadis? Trends in Food Science & Technology, [s.l.], v. 45, p. 284-295, 2016.
- CAROCHO, M.; BARREIRO, M.F.; MORALES, P.; & FERREIRA, I.C.F.R. Adding molecules to food, pros and cons: A review on synthetic and natural food additives. Comprehensive. **Reviews in Food Science and Food Safety**, ed.13, p.377–399, 2014.
- CHING-YUN, H., YUE-HWA, C., PI-YU, C., CHIAO-MING, C., LING-LING, H., SHENE-PIN, H. Naturally occurring chlorophyll derivatives inhibit aflatoxin B1-DNA adduct formation in hepatoma cells. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**. v.657,n.2, p.98-104, 2008.
- CHRISTINET, L., BURDET, F.R.X., ZAIKO, M., HINZ, U., and ZRYD, J.P. Characterization and functional identification of a novel plant 4,5-extradiol dioxygenase involved in betalain pigment biosynthesis in *Portulaca grandiflora*. **Plant Physiol.**, ed. 134, p.265-274, 2004.
- 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.203–22, 2002.
- CORTEZ, R., LUNA-VITAL, D.A., MARGULIS, D., & MEJIA, E. G. Natural Pigments: Stabilization Methods of Anthocyanins for Food Applications. Comprehensive **Reviews in Food Science and Food Safety**, ed.16, p.180–198, 2017.
- COUTO, C. V. M. S. et al. Compostos fenólicos e antocianinas: relação com o estresse oxidativo, mecanismos de citoproteção e tumorigênese. **Tópicos especiais em Ciência Animal VI**, p. 109, 2017.

DAVIES KM, SCHWINN KE. Developmental Control and Biotechnology of Floral Pigmentation. In: **Jordan BR**, ed. The Molecular Biology and Biotechnology of Flowering. Cambridge: CABI Publishing, p.404, 2006.

DELGADO-VARGAS, F.; JIMÉNEZ, A. R.; PAREDES-LÓPEZ, O. Crit. Ver. **Food Sci. Nutr.**, v.40, p.173, 2000.

DING, M. et al. Cyanidin-3-glucoside, a natural product derived from blackberry, exhibits chemopreventive and chemotherapeutic activity. **Journal of Biological Chemistry**, v. 281, n. 25, p. 17359-68, 2006.

DOHLER. Corantes Naturais. Disponível em: <<http://www.doehler.com/pt/nosso-portfolio/ingredientes-naturais/corantesnaturais.html>>. Acesso em: 10 de outubro de 2016.

DOWNHAM, A., COLLINS, P. Colouring our foods in the last and next millennium. **Int. J. Food Sci. Technol.**, v.35, p.5-22, 2000.

EGNER, P.A., MUÑOZ, A., KENSLER, T.W. Chemoprevention with chlorophyllin in individuals exposed to dietary aflatoxin. **Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis**, 523: 209-216, 2003.

EIBOND, L. S. et al., Anthocyanin antioxidants from edible fruits. **Food Chemistry**, v. 84, n. 1, p. 23. 2004.

ENDO, Y., USUKI, R., KANEDA, T. Antioxidant effects of chlorophyll and pheophytin on the autoxidation of oils in the dark. I. Comparison of the inhibitory effects. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.62, n.9, p.1375-1378, 1985.

FERRUZZI, M.G., BOHM, V., COURTNEY, P.D., SCHWARTZ, S.J. Antioxidant and antimutagenic activity of dietary chlorophyll derivatives determined by radical scavenging and bacterial reverse mutagenesis assays. **Journal of Food Science** v.67,n.7, p.2589-2595, 2002.

FIMOIGNARI, C., HRELIA, P. Sulforaphane as a promising molecule for fighting cancer. **Mutation research**, v. 635, n. 2-3, p. 90-104, mai./jun. 2007.

FORKMANN, G. Flavonoids as flower pigments: The formation of the natural spectrum and its extension by genetic engineering. **Plant Breeding** v.106, p.1–26, 1991.

GANDÍA-HERRERO, F. e GARCÍA-CARMONA, F. Characterization of recombinant Beta vulgaris ,5-DOPA-extradiol-dioxygenase active in the biosynthesis of betalains. **Planta** **236**, p.91-100, 2012.

- GHOSH, D., KONISHI, T. Anthocyanins and anthocyanin-rich extracts: role in diabetes and eye function. **Asia Pacific journal of clinical nutrition** v.16, p.200–208, 2007.
- GIROD, P.A.; ZRYD, J.P. Pigments of fungi (Macromycetes). *In: Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe/Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*, v. 51, ed. (New York: Springer), p.1-297, 1991.
- GONÇALVES, B.S.G. Pigmentos Naturais de Origem Vegetal: Betalaínas, 2018. Dissertação (Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade do Algarve, Faro, 2018).
- GOMES, L. M. M. Inclusão de Carotenoides de Pimentão Vermelho em Ciclodextrinas e Avaliação da Sua Estabilidade, Visando Aplicação Em Alimentos. 2012. 108p. Dissertação (Mestre em Ciências Aplicadas) - Faculdade de Farmácia, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2012. Orientadora: Kátia Gomes de Lima Araújo.
- GROTEWOLD, E. The genetics and biochemistry of floral pigments. **Annual Review of Plant Biology** v.57, p.761–780, 2006.
- GROTEWOLD, E. The genetics and biochemistry of floral pigments. Department of Plant Cellular and Molecular Biology, Plant Biotechnology Center, Ohio State University, Columbus, 57: 761–780. 2006)
- HARBORNE, J.B.; GRAYER, R.J. The anthocyanins. *In: The flavonoids: advances in research since 1980*. Chapman&Hall, London, p.1-20, 1988.
- HERRMANN, K. M. The shikimate pathway - early steps in the biosynthesis of aromatic-compounds. **Plant Cell.**, ed. 7, p.907-919, 1995.
- HOSHINA, C., TOMITA, K., SHIOI, Y., Antioxidant activity of chlorophylls: its structure–activity relationship. **Photosynthesis: Mechanisms Effects** v.4, p.3281-3284, 1998.
- Houghton, J. D., & Hendry, G. A. F. (2012). Natural Food Colorants. *Saudi Med J*, 348.
- HOUGHTON, J. D.; HENDRY, G. A. F. Natural Food Colorants. **Saudi Med J.**, p.348, 2012.
- HTLESTAD, G. J. et al. The beet R locus encodes a new cytochrome P450 required for red betalain production. **Nat. Genet.** v.44, p.816-820, 2012.

IM, J-S.; PARKIN, K. L.; VON ELBE, J. H. Endogenous polyphenoloxidase activity associated with the 'black ring' defect in canned beet (*Beta vulgaris* L.). **J. Food Sci.** Ed.55, p.1042–1059, 1990.

Industrial Crops and Products, 40, 129-135.

IRANI, N.G., HEMANDEZ, J.M., GROTEWOLD, E. Regulation of anthocyanin pigmentation. In: Romeo JT, ed. *Intergrative Phytochemistry: from Ethnobotany to Molecular Ecology*. Elsevier, p.329, 2003

KAIMAINEN, M. Stability of natural colorants of plant origin. PhD thesis, **Food Chemistry and Food Development**, Department of Biochemistry, Turku, Finland, 2014.

KHOO, H.E., AZLAN, A., TANG, S.T., & LIM, S.M. Anthocyanidins and anthocyanins: colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. **Food & Nutrition Research**, v.61, p.136-179, 2017.

LANFER-MARQUEZ, U. M. O papel da clorofila na alimentação humana: uma revisão. **Rev. Bras. Ciênc. Farmac.**, v.39, n.3, p. 227-242, 2003.

LEICHTWEIS, M. G., Desenvolvimento de um corante alimentar à base de antocianinas obtido a partir do epicarpo de frutos de *Prunus spinosa* L: otimização da extração e estudo de aplicação. 2018. Dissertação (Mestrado em Qualidade e Segurança Alimentar) - Instituto Politécnico de Bragança, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Paraná, 2018.

LIDON, F. J. C.; SILVESTRE, M. M. A. S. F. *Indústrias Alimentares: Aditivos e Tecnologias*. ed.1, São Paulo: Escolar, 2007.

LILA, M. A. Plant pigments and human health. In DAVIS, K.M., (2004), USA and Canada. *Plant pigments and their manipulation*, ed.14, p.248-274. **Blackwell Publishing**, CRC Press.

LIN-WANG K, MICHELETTI D, PALMER J, VOLZ R, LOZANO L, ESPLEY R, HELLENS RP, CHAGNÈ D, ROWAN DD, TROGGIO M, IGLESIAS I, ALLAN AC. High temperature reduces apple fruit colour via modulation of the anthocyanin regulatory complex. **Plant, Cell & Environment** v.34, p.1176–1190, 2011.

LIU X-J, CHUANG Y-N, CHIOU C-Y, CHIN D-C, SHEN F-Q, YEH K-W.

Methylation effect on chalcone synthase gene expression determines anthocyanin pigmentation in floral tissues of two *Oncidium* orchid cultivars. **Planta**. v.236, p.401–409, 2012.

- LIU, R. H. Potential synergy of phytochemicals in cancer prevention: mechanism of action. **The Journal of nutrition**, v. 134, n. 12, p. 3479S-3485S, 2004.
- LIU, X.; GAO, Y.; PENG, X.; YANG, B.; XU, H.; ZHAO, J. Inactivation of peroxidase and polyphenol oxidase in red beet (*Beta vulgaris* L.) extract with high pressure carbon dioxide. **Innov. Food Sci. Emerg. Technol.** Ed.9, p.24–31, 2008.
- LO PIERO, A. R., PUGLISI, I., RAPISARDA, P., PETRONE, G. Anthocyanins accumulation and related gene expression in red orange fruit induced by low temperature storage. **Journal of Agricultural and Food Chemistry** v.53, p.9083–9088, 2005.
- LOPES, T. J. et al. Antocianinas: uma breve revisão das características estruturais e da estabilidade. **Revista Bras. Agrociência**, Pelotas, n. 3, p. 291-297, jul./ set 2007.
- LOPES, T. J., XAVIER, M. F., GABRIELA, M., QUADRI, N., & QUADRI, M. B. Antocianinas: uma breve revisão das características estruturais e da estabilidade. **Revista Brasileira Agrociência**, v.13, n.3, p.291–297, 2007.
- MALDONADO-CELIS, M. E.; ARANGO-VARELA, S. S.; ROJANO, B. A. Capacidad atrapadora de radicales libres, efectos citotóxicos y antiproliferativos de *Vaccinium meridionale* Sw. en líneas celulares de cáncer de colon. **Revista Cubana de Plantas Medicinales**, v. 19, n. 2, p. 172-184, 2014.
- MARTINS, N., RORIZ, C.L., MORALES, P., BARROS, L., & FERREIRA, I.C.F.R. Food colorants: Challenges, opportunities and current desires of agroindustries to ensure consumer expectations and regulatory practices. **Trends in Food Science and Technology**, ed.52, p.1–15, 2016.
- MIGUEL M.G. Betalains in some species of the Amaranthaceae family: A review. **Antioxidants**, v.7, p.53, 2018.
- MILLER, R., OWENS, S. J., RØRSLETT, B. Plants and colour: Flowers and pollination. **Optics & Laser Technology** v.43, p.282–294, 2011.
- MORO, L. **Regulação hormonal da biossíntese de antocianinas em framboesas (*Rubus idaeus*) no período pós-colheita**, 2013. Dissertação (Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo, 2013).
- MUELLER, L., HINZ, U. e ZRYD, J. P. The formation of betalamic acid and muscaflavin by recombined DOPA-dioxygenase from *Amanita*. **Phytochemistry**. v.44, p.567-569, 1997.
- NETZEL, M. et al. Renal excretion of antioxidative constituents from red beet in humans. **Food Res. Int.**, v.38, p.1051-1058, 2005.

- PANATO, E. et al. Promoção da Saúde: a importância das frutas e hortaliças e seu papel no câncer. *O Mundo da Saúde São Paulo*, v. 31, n. 3 p. 384-393, 2007.
- PIOLI, R. M., Efeito da modificação da porção imínica de betalaínas sobre as suas propriedades eletrônicas. 2018. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.
- POLTURAK G., AHARONI A., “La vie en rose”: biosynthesis, sources, and applications of betalain pigments. **Molecular Plant**, v.11, p.7-22, 2018.
- PRIOR, R. L. Fruits and vegetables in the prevention of cellular oxidative damage. **Am J Clin Nutr**, v. 78, n. suppl, p. 570-578, 2003.
- Química de alimentos de Fennema [recurso eletrônico] / Srinivasan Damodaran, Kirl L. Parki: tradução Adriano Brandeli ... [et al.]; revisão técnica: Adriano Brandeli. – 5 ed. – Porto Alegre: Artmed, 2019.
- RIBEIRO, E.P., SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. 2 ed. São Paulo: Blucher, 2007.
- ROBERTS, M., STRACK, D. e WINK, M. Biosynthesis of Alkaloids and Betalains. **Biochemistry of Plant Secondary Metabolism**: Second Edition, v.40, 2010.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Natural food pigments and colorants. **Current Opinion in Food Science**, ed.7, p.20-26, 2016.
- SAKATA, K., YAMAMOTO, K., ISHIKAWA, H., YAGI, A., ETOH, H., INA, K. Chlorophyllone-A, a new pheophorbide – a related compound isolated from *Ruditapes philippinarum* as an antioxidant compound. **Tetrahedron Letters** v.31, n.8, p.1165-168, 1990.
- SATO, M., FUJIMOTO, I., SAKAI, T., AIMOTO, T., KIMURA, R., MURATA, T. Effect of sodium copper chlorophyllin on lipid peroxidation. IX On the antioxidative components in commercial preparations of sodium copper chlorophyllin. **Chemical and Pharmaceutical Bulletin** v.34, n.6, p.2428- 2434, 1986.
- SCHLIEMANN, W., KOBAYASHI, N. e STRACK, D. The Decisive Step in Betaxanthin Biosynthesis is a Spontaneous Reaction. **Plant Physiol.** v.119, p.1217-1232, 1999.
- SCHOEFS B. Determination of pigments in vegetables. **Journal of Chromatography A**, v.1054, p.217-226, 2004.
- SCHOEFS, B. Determination of pigments in vegetables. **J. Chromatogr.**, v.1054, p.217-226, 2004.

- SCHWARTZ, S.J.; ELBE, J.H. Identification of betanin degradation products. **Z Leb Unters Forsch**, ed.176, p.448–453, 1983.
- SERNA-SALDÍVAR, S.O. et al. **Potencial nutracéutico de los maíces criollos y cambios durante el procesamiento tradicional y con extrusión**. Revista fitotecnica mexicana, v. 36, p. 295-304, 2013.
- SIGURDSON, G.T., TANG, P., & GIUSTI, M.M. Natural Colorants: Food Colorants from Natural Sources. Annual. **Review of Food Science and Technology**, v.8, p.261–280, 2017.
- STEGLICH, W, and STRACK, D. Betalains. The alkaloids. **Chem. Pharmacol.** ed.39, p.1-62, 1990.
- STINTZING, F. C.; CARLE, R. In Food Colorants: Chemical and Functional Properties; Socaciu, C., Ed.; CRC Press: Boca Raton, p. 277, 2008.
- STINTZING, F. C.; SCHIEBER, A.; CARLE, R. Identification of betalains from yellow beet (*Beta vulgaris* L.) and cactus pear [*Opuntia ficus-indica* (L.) Mill.] by high-performance liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, ed.50, p.2302, 2002.
- STINTZING, F. e CARLE, R. Betalains - emerging prospects for food scientists. **Trends Food Sci. Technol.** v.18, p.514-525, 2007.
- STRACK, D., VOGT, T., and SCHLIEMANN, W. Recent advances in betalain research. **Phytochemistry**, ed. 62, p.247-269, 2003.
- SUNNADENIYA, R. et al. A Nature-Inspired Betalainic Probe for Live-Cell Imaging of Plasmodium-Infected Erythrocytes. *PLoS One* 8, e53874 (2013).
- TANAKA Y, BRUGLIERA F, KALC G, SENIOR M, DYSON B, NAKAMURA N, KATSUMOTO Y, CHANDLER S. Flower color modification by engineering of the flavonoid biosynthetic pathway: Practical perspectives. **Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry** v.74, p.1760– 1769, 2010.
- TANAKA Y, SASAKI N, OHMIYA A. Biosynthesis of plant pigments: anthocyanins, betalains and carotenoids. **The Plant Journal: for Cell and Molecular Biology** v.54, p.733–749, 2008.
- TANAKA Y.; SASAKI N.; OHMIYA A. Biosynthesis of plant pigments: anthocyanins, betalains and carotenoids. **The Plant Journal**, v.54, p.733-749, 2008.
- TERRADAS, F., WYLER, H. 2,3- and 4,5-Secodopa, the Biosynthetic Intermediates Generated from L-Dopa by Enzyme System Extractde from the Fly

Agaric, Armanita muscavia L., and Their Spontaneous Conversion to Muscaflavin and Betalamic Acid, Respectively, and Betalains. **Helv. Chim. Acta** 74, 124-140, 1991.

TESORIERE, L. et al. Supplementation with Cactus Pear (*Opuntia ficus-indica*) fruit decreases oxidative stress in healthy humans: a comparative study with vitamin C. **Am. J. Clin. Nutr.**, v.80, p. 391-395, 2004.

TOMAZIC, B., NANCOLLAS, G.H. Crystal growth of calcium hydrates: a comparative kinetics study. **J. Colloid Interface Sci.** v.75, p.149, 1980.

TZIN, V.; GALILI, G. The biosynthetic pathways for shikimate and aromatic amino acids in *Arabidopsis thaliana*. **Arabidopsis Book**, ed.8, p.e0132, 2010.

USUKI, R., ENDO, Y., KANEDA, T. Prooxidant activities of chlorophylls and pheophytins on the photooxidation of edible oils. **Journal of Biological Chemistry**. V.48, n.4, p. 991-994, 1984.

VALENZUELA, C., y PÉREZ, P. Actualización en el uso de antioxidantes naturales derivados de frutas y verduras para prolongar la vida útil de la carne y productos cárneos. **Revista Chilena de Nutrición**, v.43 n.2, p.188-195, 2016.

VELOSO, L. A. Corantes e Pigmentos - Dossiê Técnico. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas. **Instituto de Tecnologia do Paraná**, 2012.

VOLP, A. C. P. et al. Flavonóides antocianinas: características e propriedades na nutrição e saúde. **Rev. Bras. Clin.**, v.23, n. 2, p. 141-149, 2008.

VOLP, A. C. P.; RENHE, I. R. T.; STRINGUETA, P. C. Natural bioactives pigments. **Alim. Nutr.**, Araraquara, v. 20, n.1, p. 157-166, jan./mar., 2009.

WANASUNDARA, U.N., SHAHIDI, F. Antioxidant and prooxidant activity of green tea extracts in marine oils. **Food Chemistry** v.63, n.3, p.335-342, 1998.

WASSERMAN, B.; EIBERGER, L.; GUILFOY, M. Effect of hydrogen peroxide and phenolic compounds on horse-radish peroxidase-catalyzed decolorization of betalain pigments. **J. Food Sci.** Ed.49, p.536–538, 1984.

WETTASINGHE, M.; BOLLING, B.; PLHAK, L.; XIAO, H.; PARKIN, K. Phase II enzyme-inducing and antioxidant activities of beetroot (*Beta vulgaris* L.) extracts from phenotypes of different pigmentation. **J. Agric. Food Chem.**, Ed. 50, p.6704–6709, 2002.

Xu, H. et al. Chlorophyll b can serve as the major pigment in functional photosystem II complexes of cyanobacteria. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, ed.98, n.24, p. 14168-14173, 2001.