

Artigo

Usando as Cores da Natureza para Atender aos Desejos do Consumidor: Substâncias Naturais como Corantes na Indústria Alimentícia

Hamerski, L.;* Rezende, M. J. C.; Silva, B. V.

Rev. Virtual Quim., 2013, 5 (3), 394-420. Data de publicação na Web: 21 de abril de 2013

<http://www.uff.br/rvq>

Using Colors of Nature to Satisfy Consumer Desires: Natural Substances as Colorants in the Food Industry

Abstract: The use of synthetic dyes in the food industry is becoming more and more restricted. Controversies regarding their health hazards associated with increasingly critical consumers are responsible for this change. This has raised the growth of the use of natural colorants in foods. Among the classes of natural colorants that have been used, anthocyanins, carotenoids, betalains and curcuminoids can be emphasized. This article summarizes the chemical characteristics, the occurrence in nature and the main applications of substances of natural origin most used as colorants in food industry.

Keywords: Natural food colorants; anthocyanins; betalains; curcuminoids; carotenoids; cochineal carmine.

Resumo

O uso de corantes sintéticos na indústria de alimentos vem se tornando cada vez mais restrito. As controvérsias existentes quanto aos seus malefícios à saúde associadas à presença de consumidores cada vez mais críticos são os responsáveis por essa mudança. Esse fato aumentou o uso de corantes de origem natural nos alimentos industrializados. Dentre as classes de corantes naturais utilizadas, podem-se destacar as antocianinas, os carotenoides, os curcuminoides e as betalaínas. Esse artigo resume as características químicas, a ocorrência na natureza e as principais aplicações das substâncias de origem natural, mais empregadas como corantes na indústria alimentícia.

Palavras-chave: Corantes alimentícios naturais; antocianinas; betalaínas; curcuminoides; carotenoides; carmim de cochonilha.

* Universidade Federal do Rio de Janeiro, Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais, Avenida Carlos Chagas Filho, 373, Edifício do CCS, Bloco H, Cidade Universitária, CEP 21941-902, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

✉ hamerski_l@hotmail.com

DOI: [10.5935/1984-6835.20130035](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130035)

Usando as Cores da Natureza para Atender aos Desejos do Consumidor: Substâncias Naturais como Corantes na Indústria Alimentícia

Lidilhone Hamerski,^{a,*} Michelle J. C. Rezende,^b Bárbara V. Silva^b

^a Universidade Federal do Rio de Janeiro, Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais, Avenida Carlos Chagas Filho, 373, Edifício do CCS, Bloco H, Cidade Universitária, CEP 21941-902, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^b Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Avenida Athos da Silveira Ramos, 149, Centro de Tecnologia, Bloco A, Cidade Universitária, CEP 21941-909, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

* hamerski_l@hotmail.com

Recebido em 8 de abril de 2013. Aceito para publicação em 9 de abril de 2013

1. Corantes na indústria alimentícia

2. Flavonoides

2.1. Antocianinas

3. Betalaínas

4. Curcuminoides

5. Carotenoides

5.1. Bixina e norbixina

5.2. Licopeno

5.3. Astaxantina e cantaxantina

5.4. β -Caroteno

6. Carmim de cochonilha

7. Conclusão

1. Corantes na indústria alimentícia

Satisfazer o desejo do consumidor através da formulação dos alimentos é uma tarefa muito delicada. A expressão “comer pelos

olhos” traduz muito bem a importância da cor nos alimentos e esta expressão é levada muito a sério pela indústria. Várias pesquisas comprovam que o consumidor avalia primeiramente a cor de um produto alimentício, associando-a ao sabor.

Dar cor aos alimentos para torná-los mais “apetitosos” é um hábito muito antigo, as

especiarias e os condimentos já tinham essa função. A cor de um alimento pode ser atribuída aos pigmentos naturais e aos corantes adicionados pela indústria alimentícia.

No Brasil, a agência reguladora que controla o uso de corantes nos alimentos é a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), que se baseia em estudos internacionais para liberar o uso dos aditivos alimentares. Esta agência utiliza como referência as normas estabelecidas pelo *Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives* (JECFA), pelo *Codex Alimentarius*, pela União Europeia (UE) e pela Lista Geral Harmonizada de Aditivos do MERCOSUL.

O JECFA realiza estudos toxicológicos para estabelecer a Ingestão Diária Aceitável (IDA) de um determinado alimento que não causa danos à saúde.

O *Codex Alimentarius* normatiza o comércio de alimentos semiprocessados ou

crus, estabelecendo aspectos de higiene, propriedades nutricionais e as substâncias que podem ser adicionadas na preparação dos alimentos.¹

A União Europeia exige o estudo dos possíveis efeitos adversos dos aditivos nos alimentos, estabelecendo as regras gerais para a sua utilização.² Todos os aditivos aprovados por este fórum recebem a letra **E** seguida de um número. Os corantes compreendem a faixa de E100 a E199.

O Brasil e os demais países que fazem parte do bloco econômico do MERCOSUL acordaram que apenas os aditivos constantes na Lista Geral Harmonizada de Aditivos do MERCOSUL estão autorizados para utilização em alimentos.³

De acordo com a legislação brasileira (Resolução - CNNPA nº 44, de 1977), os corantes empregados na produção de alimentos e bebidas são classificados como:

- Corante orgânico natural – é o obtido a partir de vegetal, ou eventualmente, de animal, cujo princípio corante tenha sido isolado com o emprego de processo tecnológico adequado;
- Corante orgânico sintético – é o obtido por síntese orgânica mediante o emprego de processo tecnológico adequado;
- Corante artificial - é o corante orgânico sintético não encontrado em produtos naturais;
- Corante orgânico sintético idêntico ao natural - é o corante orgânico sintético cuja estrutura química é a mesma do princípio ativo isolado de corante orgânico natural;
- Corante inorgânico – é o obtido a partir de substâncias minerais e submetido a processos de elaboração e purificação adequados ao seu emprego em alimento.

Uma lista com os corantes artificiais e naturais permitidos no Brasil pode ser encontrada no site da ANVISA.⁴ Os corantes artificiais incluem a Tartrazina (E-102), Amarelo de quinoleína (E-104), Amarelo Crepúsculo (E-110), Azorrubina (E-122), Amaranto (E-123), Ponceau 4R (E-124), Eritrosina (E-127), Vermelho 2G (E-128), Vermelho 40 (E-129), Azul Patente V (E-131),

Indigotina (E-132), Azul Brilhante (E-133), Verde Rápido (E-143), Negro Brilhante (E-151) e Marron HT (E-155).

O único objetivo dos corantes artificiais é conferir cor aos alimentos, essas substâncias não apresentam valor nutritivo. Segundo a ANVISA, estudos toxicológicos mostram que corantes não fazem mal à saúde se usados nos limites definidos pela legislação. Por

outro lado, ainda existem controvérsias quanto aos seus malefícios. Estudos recentes mostram que os corantes artificiais são cancerígenos, podem causar dermatite alérgica e irritação da pele. Além disso, apresentam efeitos ecotoxicológicos negativos e bioacumulação em animais.⁵ Por isso, cada vez mais, produtores de alimentos estão se voltando para o uso de corantes de origem natural.

Os corantes naturais podem ser obtidos de plantas, animais ou insetos e podem ser classificados em três grupos principais: 1) Os heterociclos com estrutura tetrapirrólica, como as clorofilas presentes em vegetais, o heme e as bilinas encontradas em animais; 2) As substâncias de estrutura isoprenoide, representadas pelos carotenoides, encontrados em animais e principalmente em vegetais; e 3) Os heterociclos contendo oxigênio, como os flavonoides, que são encontrados exclusivamente em vegetais. Existem ainda outros dois grupos de corantes: as betalainas, que são compostos nitrogenados, e os taninos, que são polifenóis.

Os corantes mais utilizados nas indústrias de alimentos são os extratos de urucum, carmim de cochonilha, curcumina, além de diferentes antocianinas e betalainas.⁶⁻⁸

2. Flavonoides

Os flavonoides são estruturas polifenólicas constituídas por dois anéis aromáticos e um anel heterociclo pirano. Dependendo do estado de oxidação do anel heterociclo, o flavonoide é classificado como antocianidina, chalcona, flavanona, flavonol, flavona, isoflavona, flavanonol ou flavano-3-ol.^{9,10}

Essas substâncias estão amplamente

distribuídas no reino vegetal. Por ter atividade antioxidante,¹¹ os flavonoides fazem parte da formulação de cosméticos e são adicionados aos alimentos industriais, não apenas para colorir, mas também para atuarem como conservantes.

O sândalo vermelho (*Pterocarpus santalinus* (Linn. F.), Fabaceae) é uma pequena árvore nativa da Índia, cujo tronco possui um corante natural conhecido como pigmento de sândalo vermelho. Esta árvore é muito importante na terapia *Ayurveda* (ciência da vida), praticada na Índia há mais de 5000 anos, devido a suas propriedades farmacológicas antipirética e anti-helmíntica.¹²

Além disso, o sândalo vermelho é muito valorizado na fabricação de móveis. Como é uma árvore que leva anos para crescer até a plena maturidade, sua população já diminuiu consideravelmente. Atualmente a espécie é protegida por leis ambientais, o que restringiu a sua disponibilidade para fins de extração e tornou o pigmento de sândalo vermelho menos popular.¹²

Os principais componentes do pigmento de sândalo vermelho são os flavonoides dímeros santalina **A** e **B** (Figura 1). A santalina **B** diferencia-se da **A** pelo grupamento R. O extrato de sândalo vermelho é utilizado para colorir alimentos e bebidas. Na Índia, é utilizado para colorir bebidas alcoólicas não refinadas. Na Europa, o extrato era muito procurado para utilização em produtos a base de frutas, doces e bebidas, porém este corante não foi contemplado com a numeração dada pela União Europeia, aos aditivos aprovados para aplicação em alimentos (o chamado número E). Este fato aliado à necessidade de conservação da árvore reduziu bastante o seu uso para fins alimentícios ou medicinais.¹²

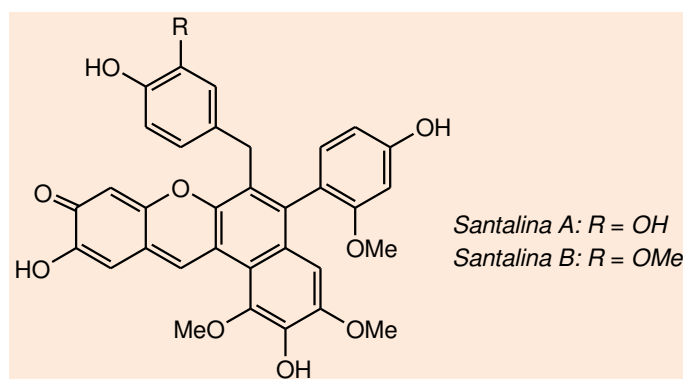


Figura 1. Estruturas químicas da santalina A e B

2.1. Antocianinas

A expressão “antocianinas” foi formada pela junção das palavras gregas *anthos* e *kianos*, que significam, respectivamente, flor e azul. O termo foi introduzido em 1835 por Louis Clamor Marquart em seu livro *Die Farben Der Bluthen* para se referir aos pigmentos azuis encontrados em flores. Com o passar do tempo, estudos mostraram que as antocianinas são responsáveis pela coloração de uma grande variedade de frutas, legumes e hortaliças, conferindo uma ampla faixa de cores desde o vermelho até o azul.¹³ Juntamente com os carotenoides, representam a maior classe de substâncias coloridas do reino vegetal. Segundo Bridle e Timberlake (1997),¹⁴ esses corantes naturais estão presentes em uma grande variedade de espécies, pertencentes, por exemplo, às famílias Compositae, Liliaceae, Rhamnaceae, Nymphaeaceae, Lobeliaceae, Commelinaceae, Orchidaceae, Leguminosae, Ranunculaceae, Gentianaceae, entre outras. Especificamente em plantas usadas para fins alimentícios, as antocianinas são encontradas em um universo de pelo menos 27 famílias.¹⁴ As antocianinas são solúveis em água e ocorrem em quase todas as plantas vasculares, ou seja, plantas que apresentam tecidos especializados - o xilema e o floema - para o transporte de água e seiva.

As antocianinas e as antocianidinas apresentam como estrutura básica o cátion flavila (2-fenilbenzopirilium) ilustrado na Figura 2. Nas antocianinas, as posições 3, 5 e

7 contêm hidroxilas, onde uma ou mais destas hidroxilas estão ligadas a açúcares, que, por sua vez, podem estar associados a ácidos fenólicos. Dentre os açúcares encontrados pode-se citar, por exemplo, a ramnose, arabinose, glicose, galactose e a xilose. Com relação aos ácidos fenólicos, os ácidos cafeico, ferúlico, cumárico e sinápico figuram entre os identificados.⁶ As antocianidinas, em contrapartida, não apresentam grupos glicosídicos em sua estrutura.¹⁵

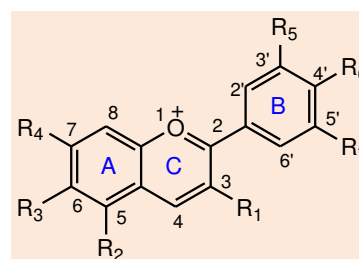


Figura 2. Cátion flavila: estrutura básica das antocianidinas

As antocianidinas são de biossíntese mista (via acetato e via do ácido chiquímico), sendo a tetra-hidrochalcona a molécula precursora para todas as classes de flavonoides. A Figura 3 mostra um esquema da biossíntese das antocianidinas. A tetra-hidrochalcona é formada pela condensação de uma molécula de *p*-coumaroil-CoA com três moléculas de malonil-CoA, reação catalisada pela chalcona sintase (CHS), que pertence à família das sintases de policetídeo. A estrutura cristalográfica desta enzima está depositada

no PDB (*Protein Data Bank*) com o código 1BI5 (resolução de 1,56 Å).^{16,17}

Em 2012, Osorio e colaboradores identificaram a antocianina mostrada na Figura 4 nos frutos da espécie *Solanum betaceum* Cav. syn *Cyphomandra betacea* (Cav.) Sendtn., comumente chamada de tamarillo. Segundo os autores, este composto ainda não havia sido descrito na literatura apesar de mais de 50 antocianinas já terem sido identificadas com o grupo glicosila na posição C-3' da aglicona. Além dessa substância ser inédita na literatura, é também o primeiro relato de uma antocianidina com um açúcar ligado em C-3' em uma espécie da família Solanaceae.¹⁸

A variedade de antocianinas existentes na natureza e sua consequente diferenciação em tonalidades e cores resultam da combinação de alguns fatores como: a) a quantidade e a posição das hidroxilas na molécula; b) a ocorrência de metilação em uma ou mais hidroxilas presentes; c) a natureza, a quantidade e a posição dos açúcares ligados a estrutura da antocianina; e d) a natureza e a quantidade de ácidos ligados a esses açúcares.¹⁹ Os esqueletos são derivados das seis antocianidinas mais comuns: pelargonidina, cianidina, delphinidina, malvidina, peonidina e petunidina.²⁰ A Tabela 1 dá alguns exemplos de antocianinas e onde elas podem ser encontradas.

A distinção de cores também é influenciada pelo ambiente em que a antocianina se encontra. O pH do meio, a formação de quelatos com cátions metálicos e a presença de outros pigmentos podem levar a alteração dessa característica em uma mesma molécula.^{19,21,22}

A intensa coloração das antocianinas associada a sua alta solubilidade em água e aos relatos crescentes de seus benefícios para a saúde atraem inúmeros estudos de viabilidade do uso dessa classe de pigmentos como corantes na indústria de alimentos. As pesquisas buscam elucidar questões importantes, como a disponibilidade do

material vegetal, a extração e o isolamento desses pigmentos, assim como a sua estabilização. No que diz respeito particularmente ao último ponto, as investigações incluem avaliação do efeito do pH, da temperatura e da presença de copigmentos na estabilidade das antocianinas.^{13,23,24} Esses pigmentos podem ainda sofrer alteração de cor decorrente de reações químicas que podem ocorrer ao longo da preparação ou do processamento do alimento.

A descoberta das antocianinas aciladas contribuiu para o avanço no uso desses pigmentos em produtos alimentícios comerciais, uma vez que estudos mostraram que a presença do grupo acila estabiliza a cor.³³ Esse tipo de antocianina foi identificada em rabanete, batata vermelha, repolho roxo, cenoura preta e batata-doce roxa. Dentre esses, rabanete e batata vermelha emergem como uma alternativa em potencial para a substituição do sal di-sódico de 1-(2-metóxi-5-metil-4-sulfofenilazo)-2-naftol-6-sulfonato, corante orgânico sintético da classe azo também conhecido como vermelho 40 e *allura red*. A formação de complexos antocianinas-flavonoides não antocianínicos também são uma evolução no sentido de utilizar esses corantes naturais nos alimentos processados.³⁴

A adição de antocianinas a produtos alimentícios cresce também em virtude de sua ação antioxidante e anti-inflamatória.²⁸ Diversas pesquisas indicam que o consumo de antocianinas diminui o risco de doenças cardiovasculares, diabetes, câncer, entre outras.³⁵ Com o foco voltado para essa aplicação, estudos envolvendo o efeito das condições de processamento, de formulação e estocagem de alimentos sobre o comportamento de antocianinas são relatados na literatura. O objetivo desses trabalhos é avaliar a cinética de degradação dessas moléculas frente a operações industriais ou até mesmo domésticas, como cozimento, congelamento, pasteurização, entre outros.³⁶

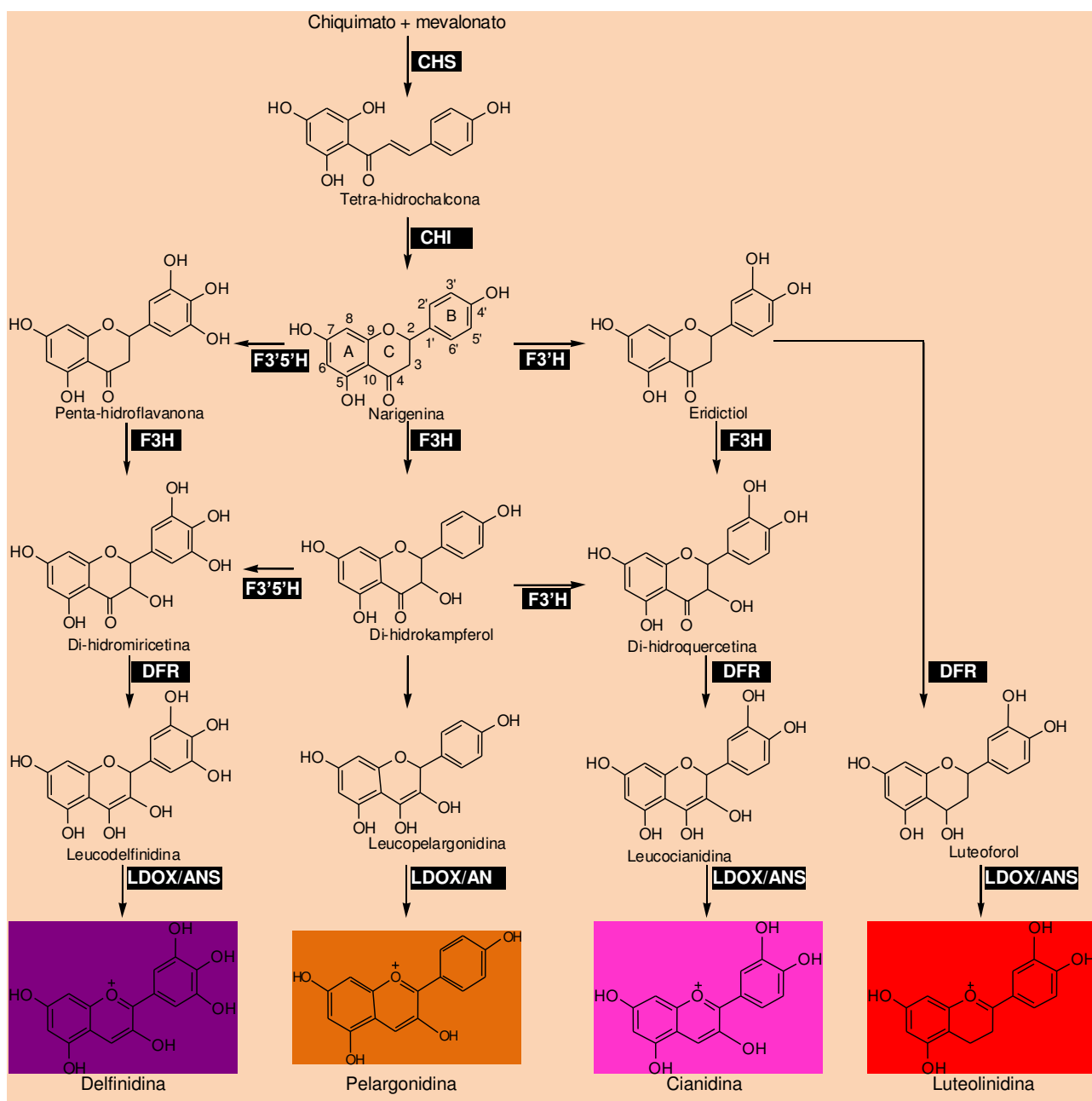


Figura 3. Esquema geral da biossíntese das antocianidinas (CHS: chalcona sintase; CHI: chalcona isomerase; F3H: flavanona 3-hidroxilase; F3'H: flavanona 3'-hidroxilase; F3'5'H: flavanona 3',5'-hidroxilase; DFR: di-hidroflavonol-4-redutase; LDOX/ANS: leucoantocianidina dioxigenase/antocianidina sintase)

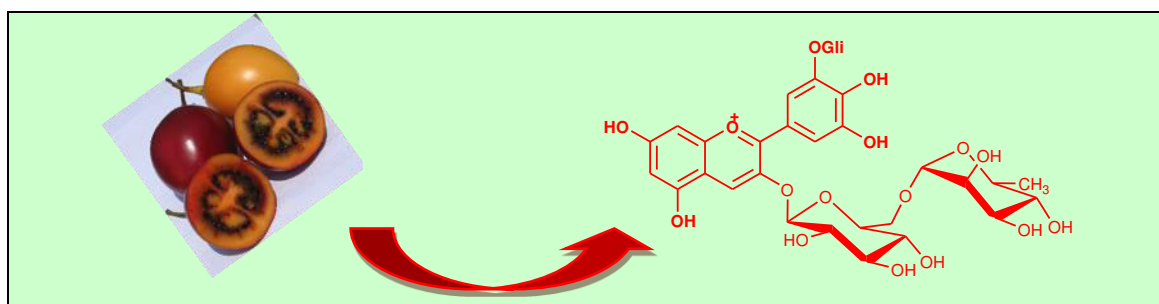
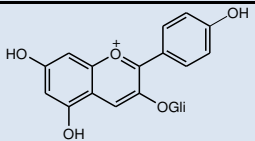
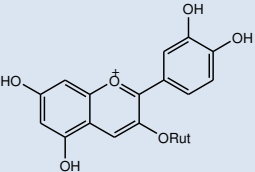
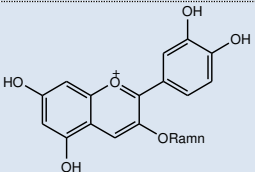
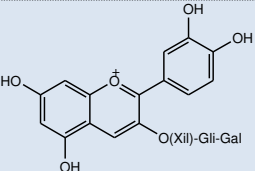
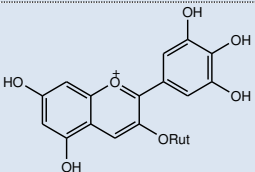
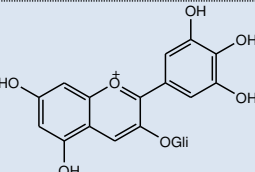
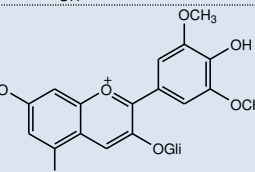
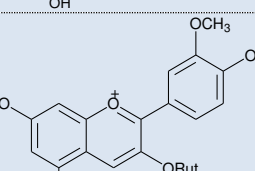
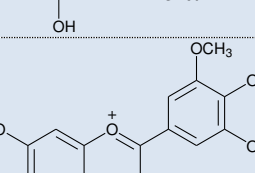


Figura 4. Antocianina isolada do fruto de tamarillo

Tabela 1. Exemplos de antocianinas: ocorrência e estrutura.

Nome	Ocorrência	Estrutura	Referência
3-O-glicosil-pelargonidina	Morango		25
3-O-rutinosil-cianidina	Açaí Cereja		26 27
3-O-ramnosil-cianidina	Acerola		26
3-O-(xilosil)-glicosil-galactosil-cianidina	Cenoura		28
3-O-rutinosil-delfinidina	Groselha preta		22
3-O-glicosil-delfinidina	Berinjela		29
3-O-glicosil-malvidina	Uva		30
3-O-rutinosil-peonidina	Aspargo roxo		31
3-O-(cafeoil)-rutinosil-5-O-glicosil-petunidina	Batata roxa		32

Extratos ricos em antocianinas são comercializados na forma de concentrado líquido ou em pó, e são obtidos, por exemplo, a partir de casca de uva, groselha, cenoura, repolho, milho roxo, entre outros (Figura 5).

Os extratos são aplicados em diversos produtos incluindo doces, geleias, laticínios, refrigerantes, isotônicos, bebidas alcoólicas, etc.³⁷⁻³⁹



Figura 5. Fontes de extratos comerciais ricos em antocianinas

A enocianina é, provavelmente, a antocianina mais antiga disponível no comércio. O corante comercial é obtido a partir do bagaço de uva, e é o mais abundante e de menor preço. Pode ser comercializado sob a forma de extrato, pó ou

líquido. As embalagens incluem tambor, embalagens de vidro, embalagem a vácuo, entre outras. A Figura 6 ilustra algumas formas de comercialização desse corante natural.



Figura 6. Formas de comercialização da enocianina

3. Betalaínas

As betalaínas, assim como os carotenoides e antocianinas, são pigmentos produzidos

nas plantas e são responsáveis pela diversidade de cores das flores. A betalaína betanina, por exemplo, dá cor às flores da *Portulaca grandiflora* Hook. (Portulacaceae), conhecida no Brasil como onze-horas.^{16,17}

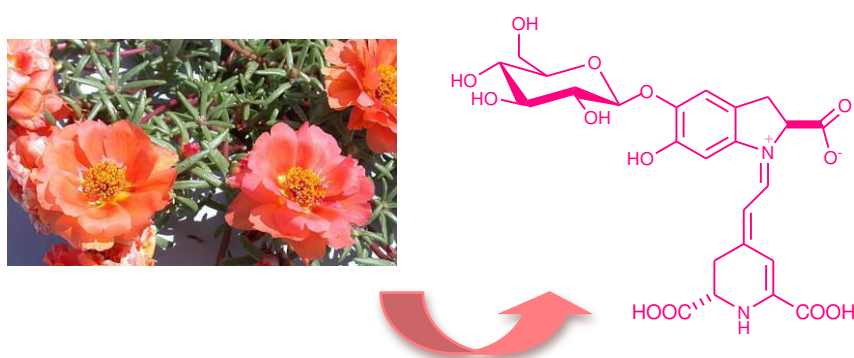


Figura 7. *Portulaca grandiflora* (Portulacaceae), onze-horas, e a estrutura da betanina, substância responsável pela cor das flores

O termo betalaina foi introduzido pela primeira vez por Mabry e Dreiding⁴⁰ e a essa classe de substâncias foram dadas diversas designações, incluindo cromoalcaloides. Apesar da presença do átomo de nitrogênio, não são classificadas como alcaloides, pois são de natureza ácida devido à presença de vários grupos carboxila (Figura 8).⁴¹

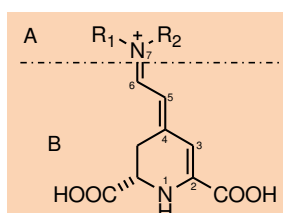


Figura 8. Estrutura geral das betalainas

Quimicamente, a definição de betalaina compreende todas as substâncias com estrutura baseada na fórmula geral mostrada na Figura 8. Portanto, são derivados do íon imínio (A) conjugado com o ácido betalâmico (B).⁴¹⁻⁴³

As betalainas são classificadas em betaxantinas (do latim *beta*, beterraba vermelha e do grego *xanthos* amarelo, pigmento amarelo) e betacianinas (do latim *beta*, beterraba vermelha e *kyanos*, cor azul, pigmento vermelho-púrpura) dependendo dos grupos R_1 -N- R_2 . Quando R não estende a conjugação do grupo imino, a substância exibe absorção máxima em 480 nm, característico das betaxantinas. Porém, se o grupo R permite a extensão da conjugação do sistema, a absorção máxima ocorre em 540 nm, característico das betacianinas. Na literatura há a descrição de mais de 50 betalainas e todas têm a mesma estrutura básica (Figura 9). Betaxantinas e betacianinas podem ser classificadas em várias subclasses com base nas características químicas do ácido betalâmico conjugado. Betanina, amarantina, gonferina e bougainvilina são exemplos de algumas dessas subclasses.^{17,41-44}

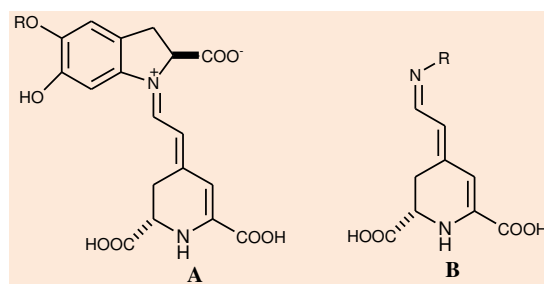


Figura 9. Estrutura básica da betacianina (A) e betaxantina (B)

As betalainas são encontradas em apenas 13 famílias de plantas da ordem Caryophyllales e também em alguns gêneros de fungos superiores *Amanita*, *Hygrocybe* e *Hygrosporus*, todos basidiomicetos.⁴⁵ No entanto, existem duas exceções: as famílias Caryophyllaceae e Molluginaceae acumulam antocianinas. Em que momento ou em que circunstâncias durante a evolução essas famílias ganharam ou perderam a capacidade de produzir antocianinas e betalainas

permanece um mistério.⁴⁶ Estudos moleculares são necessários para elucidar os mecanismos evolutivos que envolvem essas famílias.^{47,48} Nas plantas superiores, as betalainas estão em diferentes órgãos: flores, frutas, raízes, sementes e em hastes produzindo uma grande variedade de cores. No cotidiano, o contato mais frequente com essa classe de substâncias se dá com a *Beta vulgaris* Lineu (Amaranthaceae) conhecida como beterraba (Figura 10).



Figura 10. Beterraba (*Beta vulgaris*), inteira, cortada e em forma de pó. Ao lado duas betaxantinas isoladas de cultura de calos de *B. vulgaris*

O crescente interesse no uso de pigmentos naturais para a coloração de alimentos é uma das principais razões para o estudo da biossíntese e biologia molecular envolvendo betalainas. Outro fator interessante é a exclusividade da ocorrência dessas substâncias em Caryophyllales demonstrando a relevância de estudos quimiotaxonômicos.

A determinação da estrutura química das betalainas e de seus intermediários biossintéticos contribuiu para proposição de uma via biossintética. Além disso, experiências com precursores isotopicamente marcados e culturas de tecidos *in vitro* são ferramentas importantes no estudo da biossíntese dessas substâncias. No entanto, poucas enzimas envolvidas na síntese de betalainas foram purificadas e caracterizadas.^{16,17,41,43}

As betalainas são metabólitos secundários que têm no ácido chiquímico e no aminoácido tirosina seus precursores. São sintetizadas a partir da tirosina pela condensação do ácido betalâmico, intermediário central na formação de todas as betalainas, com um derivado de di-hidróxi-fenilalanina (DOPA). Essa reação resulta na formação do vermelho para o violeta (betacianinas, representada na figura 11 pela betanidina), tais como os encontrados na beterraba ou nas flores de portulaca. A condensação do ácido betalâmico com um aminoácido (serina, leucina ou fenilalanina) ou um derivado destes (por exemplo, 3-metoxitiramina) resulta na formação de amarelo para laranja (betaxantinas, representada na figura 11 pela miraxantina V).^{16,17,41,43,49} A Figura 11 apresenta a proposta biossintética para as betalainas.

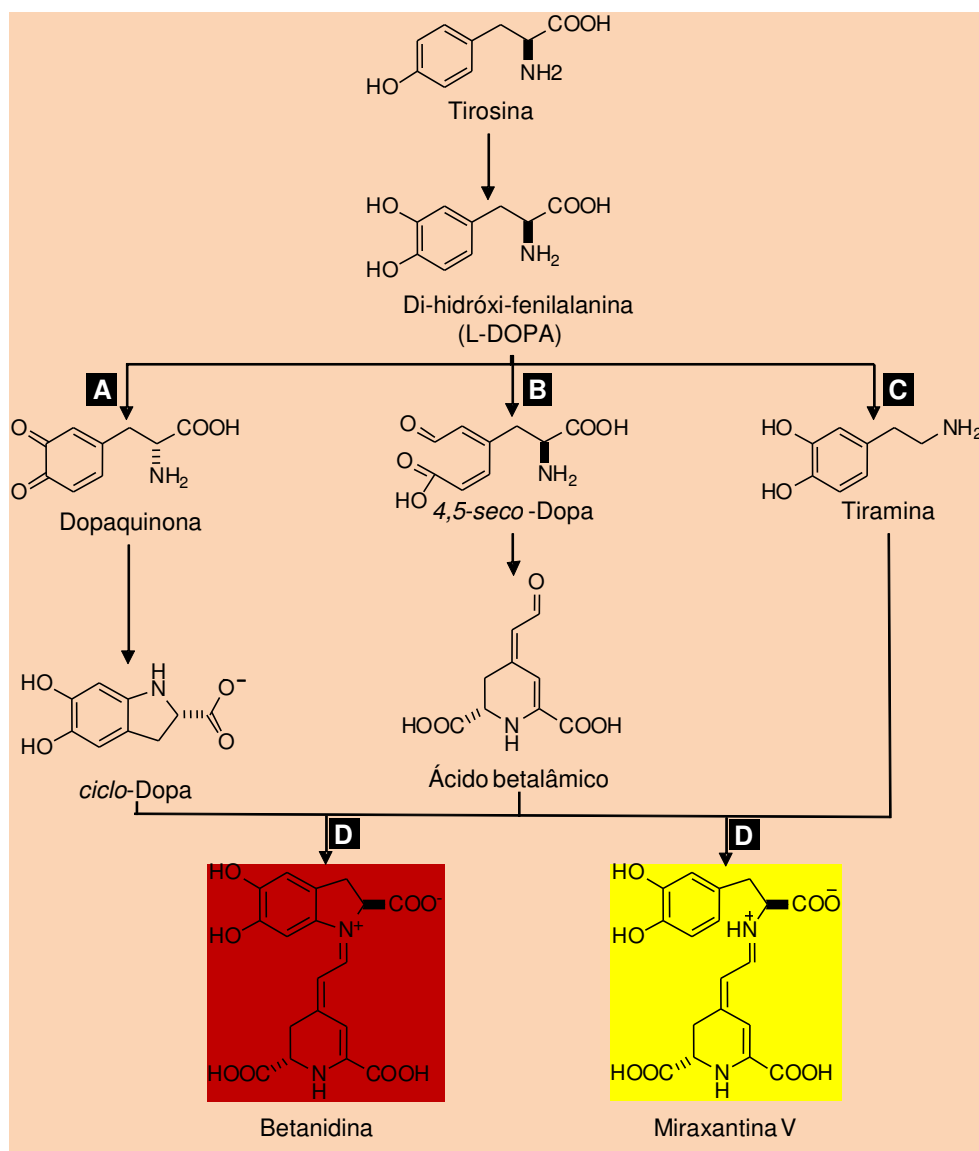


Figura 11. Proposta da via biossintética para betalainas (Etapas A, B e C são propostas para reação catalisada por enzima. Acredita-se que as etapas D são espontâneas)

As betacianinas são diferenciadas pelas estruturas glicosídicas (por exemplo, 5-O-D-glicose) ou por grupos acila (por exemplo, feruloila). A betanidina é a unidade estrutural básica da maior parte das betacianinas, seguida por seu epímero em C-15 (isobetanidina). Um número considerável de diferentes betacianinas pode ser obtido com a glicosidação de uma das hidroxilas localizadas nas posições C-5 e C-6 (Figura 12).

16,17,41,43

As betaxantinas apresentam o mesmo esqueleto di-hidropiridina, porém mostram conjugação com diversas aminas (por exemplo, glutamina) e com aminoácidos (por exemplo, a tirosina) nas suas estruturas. Mais de 200 aminoácidos são encontrados em plantas e podem dar origem a betaxantina. A substância que melhor representa as betaxantinas é a indicaxantina, isolada a partir de pera espinhosa (fruta do cacto *Opuntia ficus-indica* (L.) Mill. (Figura 12).

16,17,41,43

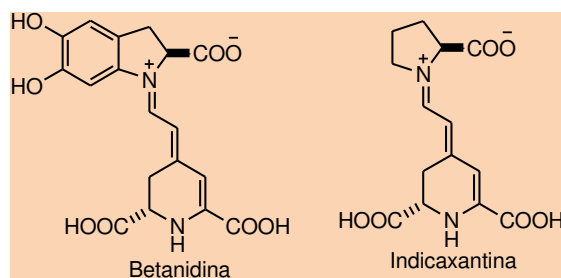


Figura 12. Estrutura da betanidina (betacianidina) e da indicaxantina (betaxantina)

As betalaínas são muito utilizadas comercialmente e constituem uma importante fonte alimentar, pois apresentam forte atividade antioxidante e alta biodisponibilidade em humanos.⁵⁰ As betalaínas são solúveis em água e, ao contrário das antocianinas, mantêm as suas propriedades de cor sobre uma ampla faixa de pH (entre pH 3 e 7). Por outro lado, são menos comumente utilizadas do que as antocianinas e os carotenoides. Essas

características as tornam interessantes para a coloração de produtos de baixa acidez. Até o momento, apenas os preparados da beterraba vermelha foram explorados comercialmente, apesar de existirem outras fontes potenciais de betalaínas comestíveis, como *Amaranthus sp.*⁴² A Figura 13 ilustra estruturas de betacianinas e betaxantinas isoladas de beterraba vermelha e amarela, respectivamente.

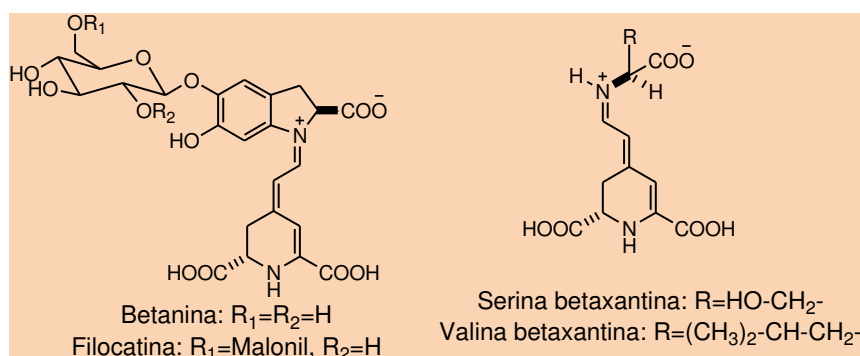


Figura 13. Exemplos de betacianinas isoladas de beterraba vermelha e flores e frutos de espécies de Cactaceae e betaxantinas isoladas de beterraba amarela e *Opuntia ficus-indica*

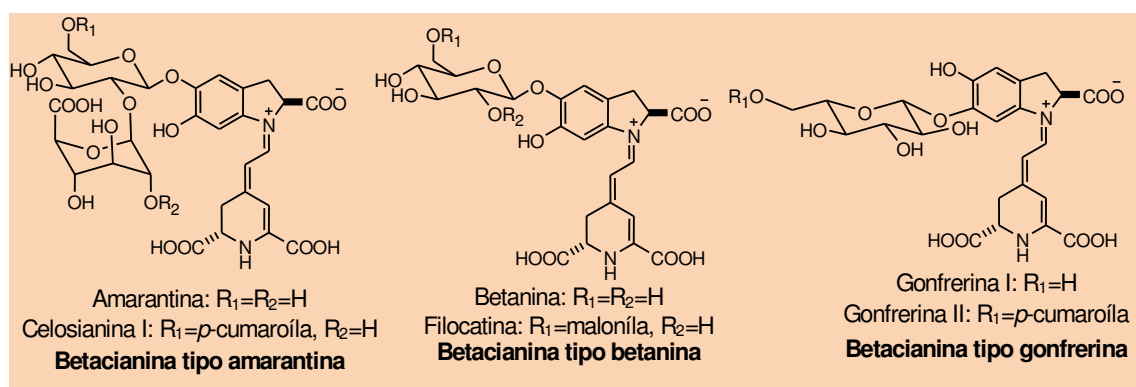
A beterraba (*B. vulgaris*) contém valores superiores a 200 mg de betacianinas por 100 g do vegetal fresco. Os pigmentos da beterraba são usados em misturas em pó devido a sua excelente solubilidade e boa estabilidade. São aplicados também em produtos lácteos, como iogurtes e sorvetes, na fabricação de balas, confeitos, entre outros produtos (Tabela 2).

Betacianinas presentes em *Amaranthaceae* (Figura 14) foram testadas para suas propriedades de conferir cor e quanto a estabilidade dos pigmentos em

modelos de sistemas alimentares.⁵¹ A família *Amaranthaceae* inclui vários gêneros importantes como *Amaranthus*, *Celosia*, *Gomphrena* e *Iresine*.^{52,53} Uma curiosidade sobre o gênero *Amaranthus* é a origem e o uso de algumas de suas espécies, que foram plantadas entre 7000 e 5000 anos atrás e constituíam o alimento básico dos antigos Astecas.⁵⁴ Hoje é uma cultura menor, encontrada nas Américas do Sul e Central e em algumas áreas da Ásia e da África, comercializada como amaranto.

Tabela 2. Aplicações de pó de raiz de beterraba como corante natural em produtos alimentícios

Alimentos	Cor	Quantidade
balas	rosa	0,1 %
bebidas em pó seco	framboesa	1,5 %
bebidas em pó seco	morango	1,2 %
bebidas em pó seco	groselha	1,0 %
coquetéis de framboesa	vermelha	2,0 %
embutidos	rosa-marrom	600 mg/100 g
geleias de framboesa	vermelha	0,2 %
iogurte de morango	rosa-rosa	0,09 %
presunto cozido	rosa	0,17 %
recheio de biscoitos	rosa	0,28 %
recheio de biscoitos	chocolate	1,6 %
sorvetes	rosa	0,25 %

**Figura 14.** Exemplos de betacianinas isoladas de Amaranthaceae

O material contendo as betalainas (matérias-primas vegetais ou cultura de células) são geralmente macerados ou moídos. Os pigmentos podem ser extraídos com água pura, a frio, ou na temperatura normal, embora na maior parte dos casos seja necessário usar soluções de metanol ou etanol (20 a 50 % v/v) para alcançar a extração completa. Como algumas das substâncias têm várias unidades de açúcares, a fermentação aeróbica do caldo com *Saccharomyces cerevisiae* ou *Aspergillus niger* é necessária para reduzir os açúcares livres. Esse processo resulta no aumento da quantidade de betacianina. Por outro lado, as betaxantinas podem ainda ser precipitadas por uma ligeira acidificação com ácido clorídrico, ou com etanol acidificado (0,4 a 1 % de HCl). A adição posterior de etanol 95 %

em água aumenta o rendimento da extração dessas substâncias.

4. Curcuminoides

Nos últimos anos, os pigmentos naturais foram estudados com o propósito de conferir cor aos alimentos, mas os curcuminoides, principalmente a curcumina, foram estudados também quanto a suas propriedades farmacológicas.

Há muito a *Curcuma longa* Lineu. (Zingiberaceae) (Figura 15) faz parte do cotidiano da população da Ásia. Uma das citações mais antigas foi encontrada nos documentos referentes à medicina *Ayurveda*. O açafrão em pó (*C. longa*) era indicado para

o tratamento de um considerável número de indisposições, incluindo distúrbios hepáticos

e reumatismo.⁵⁵

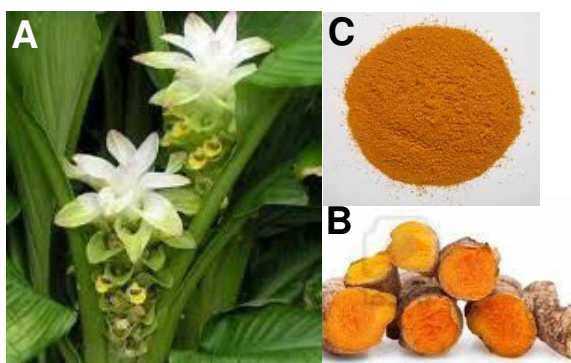


Figura 15. *Curcuma longa* (Zingiberaceae) (A), detalhes das raízes (B), condimento obtido após secagem e moagem (C)

Na gastronomia da Índia, de Moçambique e dos povos da África Oriental, a cúrcuma é o açafrão da Índia. É um dos ingredientes do Curry, que além do sabor picante confere aos pratos uma cor amarelo vivo. Da Índia para o mundo, a cúrcuma foi levada por terra pelos mercadores árabes e por mar pelos portugueses. Garcia d'Orta, médico do Vice-rei da Índia, descreve no Colóquio dos Simples o açafrão da Índia distinguindo-o do já conhecido em Portugal: "*O Açafrão-da-Índia: Nasce no Malabar, em Calecute também se dá aqui em Goa, mas em pequena quantidade. Avicena parece fazer menção dele...*" "*Vulgarmente utilizam-se desta raiz para tingir e adubar os alimentos, tanto aqui como entre os Árabes e Persas, pelo motivo de ser comprado mais barato que o nosso açafrão, que também se dá na terra deles; também se aplica em medicina, principalmente em medicamentos de olhos e para a sarna...*"⁵⁶

Os principais curcuminoides presentes na

C. longa são a curcumina (3 a 4 %) e as curcuminas II (0,6 %) e III (0,3 %). A espécie possui também um óleo essencial de cor laranja (3 a 5 %) rico em sesquiterpenos. Curcuminóide é uma *bis- α,β -dicetona* não saturada e existe em equilíbrio com o seu tautômero enol (Figura 16).

A forma *bis*-ceto predomina em soluções em água ácidas e neutras e na membrana celular. Entre pH 3 e 7, a curcumina age como um potente doador de hidrogênio, isso porque na forma ceto, a ligação entre as duas unidades contém um átomo de carbono altamente ativado. A curcumina é relativamente insolúvel em água, mas dissolve-se em dimetilsulfóxido, acetona e etanol.^{57,58} Possui massa molecular de 368,37 e um ponto de fusão de 183 °C, enquanto que a curcumina comercial contém a curcumina II (MM 338; tipicamente 10-20 %) e curcumina III (MM 308; tipicamente inferior a 5 %). A absorção máxima da curcumina ocorre em 420 nm.^{55,58}

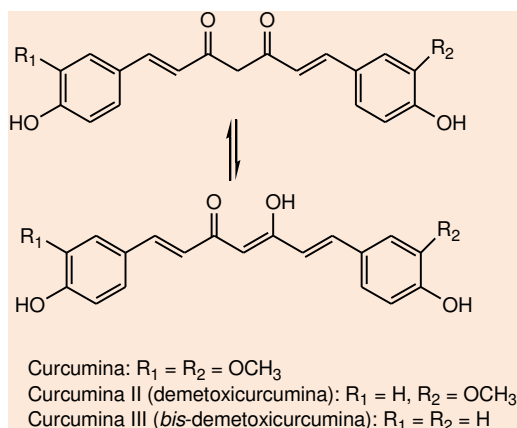


Figura 16. Tautomerismo da curcumina em condições fisiológicas. Sob condições ácidas e neutras, a forma de *bis*-ceto (topo) predomina. A forma enólica é encontrada acima de pH 8

Os rizomas de *C. longa* são comercializados na forma de três tipos de extratos: óleo essencial, óleo-resina e curcumina. Óleo-resina é o extrato mais comumente produzido e contém os componentes do aroma e da cor na mesma proporção que o condimento (açafrão). É obtido por extração com solvente em processo idêntico ao usado para outros condimentos. O extrato de curcumina contém o responsável pelo poder corante e apresenta poucos componentes aromatizantes da cúrcuma, é produzido pela cristalização da óleo-resina e apresenta níveis de pureza em torno de 95 %.⁵⁹

A curcumina deve ser adequadamente dispersa em meio aquoso, pois em sua forma pura não é ideal para aplicação direta em alimentos por ser pouco solúvel em água. Em virtude disso, é comum misturar a curcumina com solventes e emulsificantes de grau alimentício que facilitam sua dispersão em água. Outro fator que usualmente limita o seu emprego em alimentos é a sensibilidade à luz.

A cúrcuma apresenta maior aplicação na coloração de picles e como ingrediente em molhos de mostarda. É usada também em condimentos, sobremesas, sorvetes, iogurtes e óleos, inclusive em combinação com outros corantes, como o urucum.⁵⁹

A importância da curcumina para a saúde humana e nutrição impulsionou o estudo

inicial da biossíntese dos curcuminoides há mais de 30 anos atrás. Pesquisas sugerem que estes compostos são derivados de intermediários da via fenilpropanoide e que sejam condensados com outras moléculas derivadas do acetato. Os curcuminoides podem ser formados a partir da condensação de duas moléculas de *p*-coumaroil-CoA com uma molécula de malonil-CoA através da ação de uma enzima poliketídeo sintase (ou similar), envolvendo um intermediário adicional (dicetídeo) como sugerido por Bernd (Figura 17).^{57,58,60}

A curcumina apresenta propriedades anticâncer.^{61,62} Estudos em modelos pré-clínicos de carcinogênese demonstraram que a curcumina comercial apresenta os mesmos efeitos de inibição que a curcumina pura.^{63,64} Não se sabe se os óleos essenciais derivados de *Curcuma spp.* têm atividade semelhante à curcumina.⁶⁵

Alguns trabalhos sugerem que a curcumina induz efeitos sistêmicos relevantes para a quimioprevenção do câncer em tecidos hepático e mamário de animais, após obtenção de níveis de curcumina nestes tecidos na concentração de $10^{-9} - 10^{-8}$ M.⁶⁶⁻⁶⁹ Além da investigação da atividade anticarcinogênica, a curcumina e seus derivados também estão sendo estudados quanto a sua atividade para o tratamento da doença de Alzheimer. A pesquisa teve início após a observação do baixo número de casos

dessa doença na Índia.⁷⁰

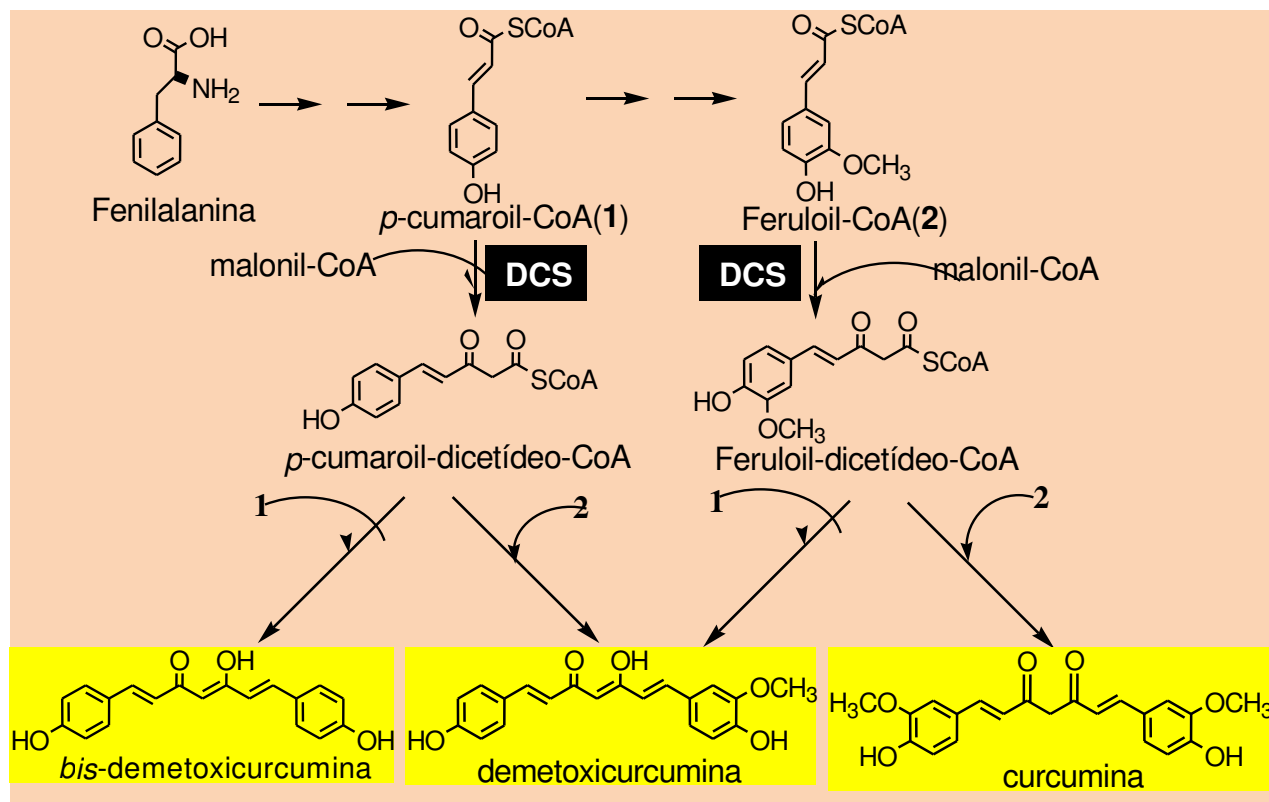


Figura 17. Proposta de biossíntese dos curcuminoides (DCS: Dicitídeo-CoA sintase, etapa 1 e 2-curcumina sintase (CURSs))

5. Carotenoides

Os carotenoides são tetraterpenoides que apresentam cadeias poliênicas com 3 a 15 ligações duplas conjugadas. Mais de 700 carotenoides naturais já foram identificados. Esses pigmentos diferem de antocianinas e betalaínas porque desempenham um papel essencial na vida das plantas, por exemplo, como fotoprotetor. Essas substâncias são responsáveis pelas cores laranja, amarela e vermelha de frutas, flores, hortaliças, gema

de ovos, fungos, bactérias, algas, alguns peixes e crustáceos (Figura 18).⁷¹ Alguns exemplos de frutas que apresentam os carotenoides como metabólito secundário são buriti, tucumã, tomate, melancia, mamão, goiaba, entre outros.

Os carotenoides têm alto valor nutricional, pois no organismo são transformados em vitamina A (retinol) (Figura 19), ou seja, possuem atividade pró-vitamina A. Além disso, atuam na prevenção do câncer, doenças cardiovasculares, degeneração macular e catarata.^{72,73}



Figura 18. Alimentos que contêm carotenoides

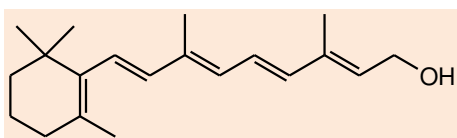


Figura 19. Estrutura química da vitamina A

Portanto, na indústria de alimentos, os carotenoides têm dupla função: 1) Colorir os alimentos incolores ou uniformizar a coloração, de maneira a torná-los mais atrativos; e 2) Enriquecê-lo do ponto de vista nutricional. Alguns dos carotenoides usados para este fim incluem a astaxantina, a cantaxantina, o β -caroteno, a bixina, a norbixina e o licopeno.

Como terpenoides, essa classe de corantes é sintetizada pela via isoprenoide (Figura 20). A maior parte das etapas biossintéticas foi elucidada, porém mais informações são necessárias sobre as enzimas envolvidas. O pirofosfato de isopentenila (IPP) é o precursor comum de muitos dos terpenoides. Assim, mecanismos de controle sofisticados devem existir para assegurar a produção de níveis adequados dessas substâncias no contexto da via

metabólica, do estágio de desenvolvimento, e das condições ambientais.^{16,17,41,43}

Na última década, os genes que codificam praticamente todo o sistema de enzimas da biossíntese de carotenoides nas plantas foram identificados e as suas atividades enzimáticas foram caracterizadas. Nas plantas, o caminho inteiro a partir do IPP ocorre nos plastídeos, e é lá que os metabólitos são armazenados. A biossíntese de carotenoides é iniciada a partir da condensação de unidades de IPP até formar uma unidade C₂₀ (pirofosfato de geranyl geraniol - GGPP). A condensação cabeça-cabeça de duas unidades de GGPPA é catalisada pela fitoeno sintase (PSY), que produz então o primeiro carotenoide, o fitoeno.^{16,17,41,43}

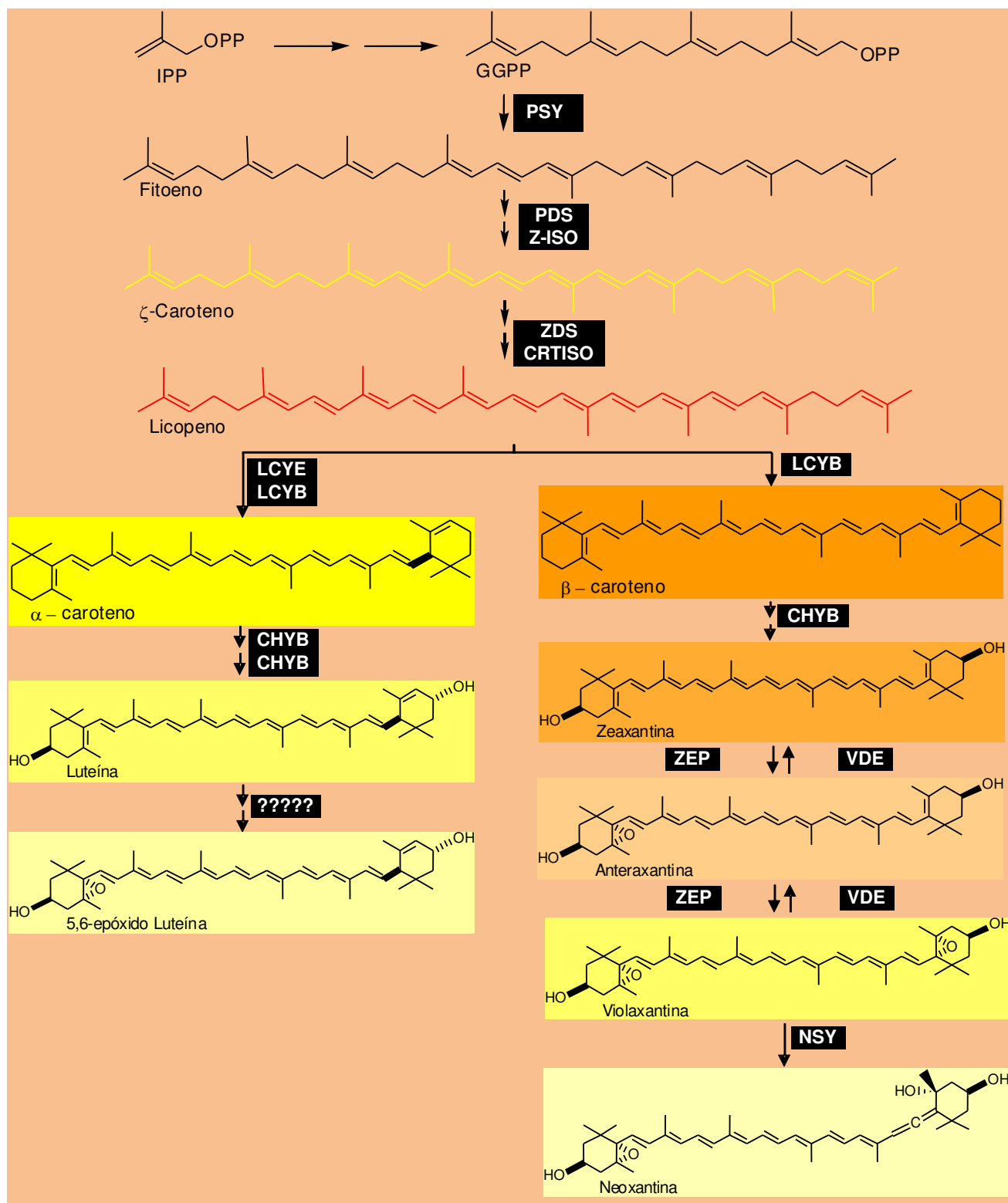


Figura 20. Via biossintética dos carotenoides em plantas (PSY: fitoeno sintase; PDS fitoeno desaturase; ZDS: ξ-caroteno desaturase; LCYB: licopeno β-ciclase; LCYE: licopeno ε-ciclase; CHYB: β-anel hidroxilase; CHYE: ε-anel hidroxilase; ZEP: zeaxantina epoxidase; VDE: violaxantina de-epoxidase; CRTISO: carotenoide isomerase; NSY: neoxantina sintase)

5.1. Bixina e norbixina

A bixina, um carotenoide de cor vermelha, é o pigmento majoritário presente nas sementes de urucum (*Bixa orellana*

Lineu., Bixaceae). Já a norbixina é um pigmento amarelo hidrossolúvel resultante da saponificação da bixina, e é encontrada em pequenas quantidades.⁷⁴ A Figura 21 apresenta as estruturas desses carotenoides.

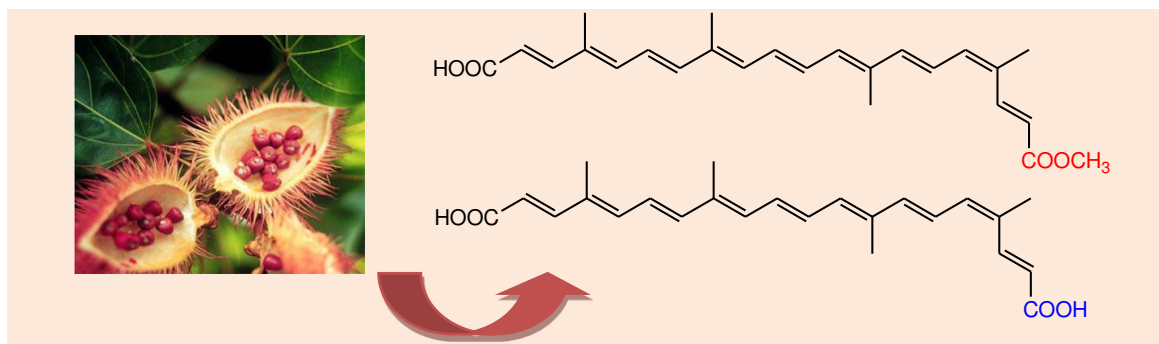


Figura 21. Estruturas químicas da bixina (éster metílico) e norbixina (ácido) isoladas do urucum

O urucuzeiro ou urucueiro é um arbusto nativo da América do Sul e da América Central e está distribuído nos trópicos. Esse arbusto pode ser encontrado em todo o Brasil, especialmente na região amazônica. O extrato de urucum é utilizado tradicionalmente pelos índios para tingir tecidos e pintar o corpo, além de fazer parte da culinária em diversas partes do mundo como condimento. Atualmente, o urucum é uma importante fonte de pigmento vermelho, pois não é tóxico e apresenta alto valor nutritivo, contendo fibra, cálcio, fósforo e proteínas.⁷⁵ Sua aplicação como corante na indústria de alimentos se dá principalmente em derivados lácteos, embutidos, queijos, doces, massas e licores. A bixina é indexada

no *Color index* (CI N° 75120) e na União Europeia (E160b).⁷⁶

5.2. Licopeno

O licopeno é o carotenoide de cor vermelha predominante no fruto maduro de tomate e seus produtos industrializados. Também está presente na goiaba rosa, melancia e mamão. Alguns trabalhos descritos na literatura recente revelam que o consumo de alimentos ricos em licopeno previne aterosclerose⁷⁷, doenças cardiovasculares⁷⁸, câncer de próstata⁷⁹ e comprometimento cognitivo.⁸⁰ A Figura 22 ilustra a estrutura química do licopeno.

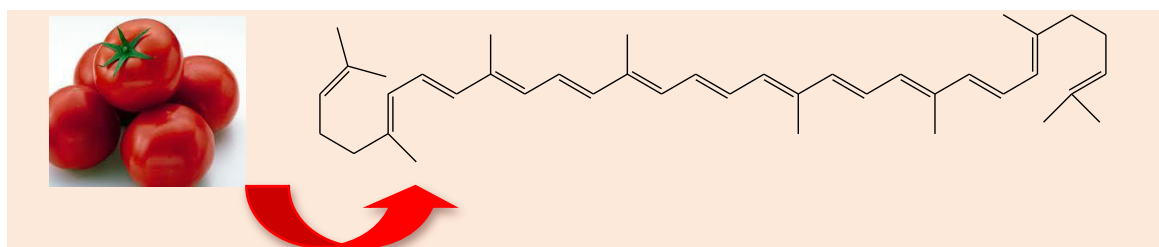


Figura 22. Estrutura química do licopeno encontrado no tomate e seus produtos industrializados

Na indústria alimentícia, o licopeno é usado como aditivo para manutenção da qualidade sensorial e nutricional, evitando a oxidação do alimento durante o processamento e o armazenamento.⁸¹ O teor de licopeno no tomate varia de 70 a 130 mg/Kg, dependendo das condições

climáticas, tipo de solo, técnica de cultivo e grau de maturação. Os produtos industrializados obtidos a partir do tomate também são ricos em licopeno (Tabela 3).⁸² Tanto o licopeno sintético quanto o natural são corantes alimentícios aceitos pelo JECFA.⁸³

Tabela 3. Quantidade de licopeno encontrado nos produtos de tomate industrializados

Alimento	Porção	Quantidade de licopeno (mg)
extrato de tomate	1/4 porção	18,84
molho de tomate	1/2 xícara	17,12
purê de tomate	1/4 xícara	13,60
sopa de tomate	1 xícara	13,04
melancia	1 fatia	3,44
catchup	1 colher sopa	2,51
grapefruit	1/2 unidade	1,75

5.3. Astaxantina e cantaxantina

A astaxantina e a cantaxantina (Figura 23) são oxicarotenoides com dois anéis de seis membros separados por uma cadeia de ligações duplas conjugadas, podendo apresentar-se com a configuração *E* ou *Z*. A configuração *E* é termodinamicamente mais

estável, no entanto, a isomerização é possível quando a astaxantina é exposta à luz ou aquecida.⁸⁴ Além disso, possui dois carbonos estereogênicos, sendo mais comum, na natureza, o isômero 3*S*,3'*S*-astaxantina.⁸⁵ A astaxantina é sintetizada na forma racêmica pela BASF e pela Hoffman-La Roche, seus maiores produtores,⁸⁶ e é utilizada como aditivo em alimentos para peixes.

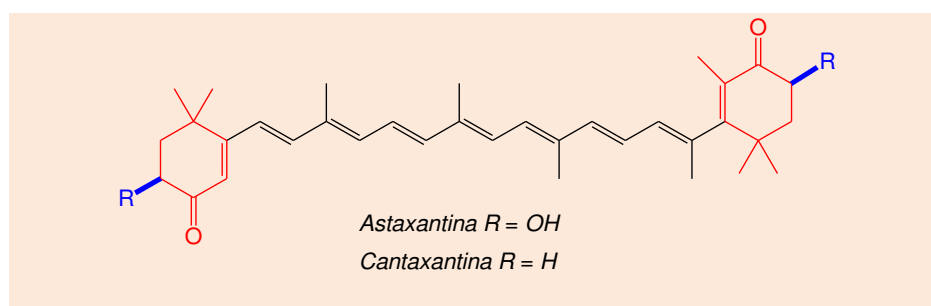


Figura 23. Estruturas químicas da astaxantina e cantaxantina

Este pigmento tem cor vermelho-alaranjado e é encontrado em animais aquáticos como lagostas, camarões, caranguejos, trutas, salmões, plumas de flamingo e do guará maranhense.⁸⁷ Esses animais não são capazes de sintetizar o carotenoide, no entanto, alimentam-se de algas ricas nessa substância. Em fazendas que criam salmões, trutas e camarões para fins

comerciais, a astaxantina e a cantaxantina são incluídas na dieta dos animais para fazer com que a sua carne e pele adquiram o tom rosado desejável.⁸⁸ Para isso, a astaxantina produzida por métodos sintéticos ou biossintéticos é adicionada à ração de peixe. Outra aplicação destes corantes está na avicultura para aumentar a coloração da carne de galinha e da gema de ovos.⁸⁹

A astaxantina possui atividade antioxidante maior do que a vitamina E e outros carotenoides.⁹⁰ Por esse motivo, a astaxantina é uma candidata promissora contra doenças originadas ou agravadas pelo estresse oxidativo, como problemas cardiovasculares, inflamações, infecções ulcerosas e danos causados pela exposição à luz ultravioleta.^{91,92} A cantaxantina também possui atividades antioxidante, anticancerígena e antidermatose.⁹³

5.4. β -Caroteno

O β -caroteno possui atividade pró-vitamina A maior do que qualquer outro carotenoide. O α -caroteno, α e β -criptoxantina, γ -caroteno e β -zeacaroteno (Figura 24) têm aproximadamente 50 % da atividade pró-vitamina A do β -caroteno. Apenas cenoura e laranja possuem alto nível

de β -caroteno com configuração *E*, o qual é encontrado também em outros vegetais e frutas amarelos ou alaranjados. O processamento desses alimentos na fabricação de sucos, conservas ou cozimento pode gerar o isômero *Z*.⁹⁴

Na indústria de alimentos, o β -caroteno é utilizado para colorir iogurte, bebidas, margarina, queijos, recheios de bolo, etc. Estudos farmacológicos sugerem que o consumo de β -caroteno diminui os riscos de câncer, especialmente o de pulmão.⁹⁵ No entanto, não foi observada a redução da incidência desse tipo de câncer em fumantes após 5 ou 8 anos de uma dieta suplementada com β -caroteno. Esses resultados levantaram a possibilidade de que o β -caroteno passa a ser benéfico ou nocivo ao organismo devido a sua capacidade antioxidante, inibindo radicais livres, e pró-oxidante, propagando reações induzidas por radicais livres, dependendo da concentração ingerida.^{96,97}

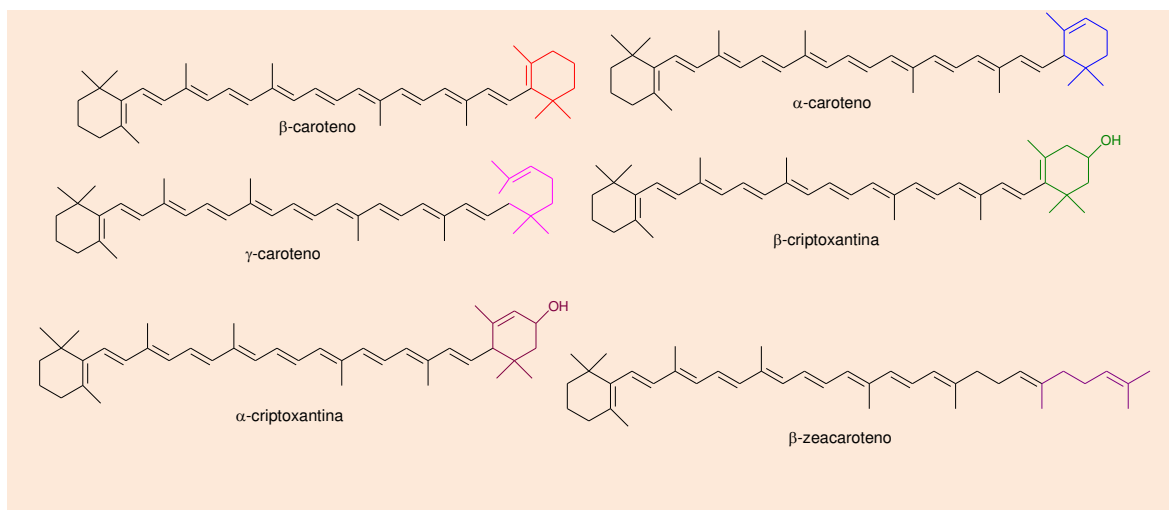


Figura 24. Estruturas químicas de alguns carotenoides

6. Carmim de cochonilha

Dentro do contexto dos corantes naturais, o corante carmim é um dos mais consumidos no mundo. É versátil, possui boa estabilidade ao calor, à luz e às condições oxidativas.⁹⁸ O corante carmim é o complexo de alumínio do

ácido carmínico. Este ácido é extraído do corpo liofilizado de fêmeas do inseto *Dactylopius coccus*, mais conhecido como cochonilha. A cochonilha se alimenta de cactus selvagens *Opuntia spp.* e pode ser encontrada no Peru, México, Bolívia, Chile e Espanha (Ilhas Canárias).⁹⁸ O Peru é o maior produtor mundial de cochonilha. Os insetos

são coletados em vales andinos, em altitudes entre 1500 e 3000 metros. Cada inseto na forma adulta de aproximadamente 5 mm de tamanho contém de 18 % a 22 % de ácido carmínico. Um quilo do inseto pode conter até 80 mil indivíduos.⁹⁹

O ácido carmínico é uma substância sólida, vermelha, solúvel em água, cuja estrutura consiste de uma unidade de glicose associada a uma antraquinona (Figura 25). A tonalidade do corante comercial pode variar de laranja a vermelho, conforme o método de extração empregado, o pH do meio e a formação de quelatos.

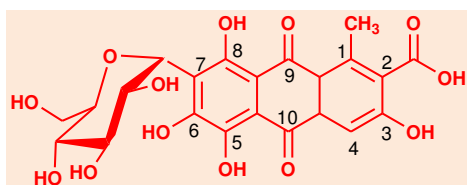


Figura 25. Ácido 7- α -D-glicopiranosil-9,10-dihidro-3,5,6,8-tetra-hidróxi-1-metil-9,10-dioxo-2-antracenocarboxílico (ácido carmínico)

O corante carmim é aplicado em uma grande variedade de produtos alimentícios. A lista engloba tanto alimentos doces quanto salgados. Em alimentos salgados, é utilizado em molhos culinários e carnes processadas, por exemplo. Dentre os alimentos doces estão as bebidas, sorvetes, iogurtes, balas, recheios de biscoitos, geleias, entre outros produtos. A sua única limitação técnica é a baixa solubilidade em pH < 3,0, devendo ser aplicado em alimentos com pH acima de 3,5.¹⁰⁰

Além de promover cor, um estudo recente mostrou que o ácido carmínico possui atividade antioxidante semelhante à de antioxidantes conhecidos, como a quercetina e o ácido ascórbico.¹⁰¹ Os relatos de reações adversas associadas à ingestão de alimentos ou bebidas contendo corante carmim são raros. O corante é adicionado em baixas concentrações o que reduz a possibilidade de sensibilização. Uma reação alérgica após o contato com a pele, a partir

do uso de cosméticos, por exemplo, pode ocorrer com maior frequência, pois o nível de exposição é mais elevado.¹⁰² Alguns estudos apontam o surgimento de reações alérgicas após a ingestão de alimentos ou bebidas contendo corante carmim em sua formulação.¹⁰³ Em estudo recente voltado para avaliação de genotoxicidade, o ácido carmínico apresentou resultado negativo.¹⁰⁴

7. Conclusão

Colorir os alimentos a fim de atrair os consumidores é uma das tarefas mais importantes na indústria. Enquanto os corantes artificiais não agregam valor nutritivo aos alimentos e são suspeitos de diversos malefícios à saúde, os naturais podem ter valor nutricional e apresentam um amplo espectro de propriedades farmacológicas, como antioxidante e antipirético. Além de serem capazes de prevenir o risco de doenças cardiovasculares, câncer, diabetes, cataratas, entre outras.

Os flavonoides, curcuminoides, carotenoides, o carmim de cochonilha e as betalaínas são os principais corantes naturais utilizados na indústria alimentícia para colorir diversos doces, salgados e bebidas. O uso isolado ou combinado entre si permite a obtenção de cores variadas.

Em função dos aspectos positivos dos corantes de origem animal ou vegetal, atualmente, o desenvolvimento de corantes alimentícios a partir de fontes naturais tornou-se tema de pesquisa atraente para a indústria e a academia.

Dessa forma, a tendência no mundo é a redução (ou eliminação) da dependência dos corantes artificiais, substituindo-os pelos naturais. O principal desafio, no entanto, é aumentar a estabilidade destes corantes frente ao pH, temperatura, luz e armazenamento por tempo longo.

Agradecimentos

As autoras agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- ¹ Sítio do Ministério da Agricultura. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/internacional/negociacoes/multilaterais/codex-alimentarius>>. Acesso em: 25 junho 2012.
- ² Sítio da Comissão Europeia. Disponível em: <http://ec.europa.eu/food/intro_pt.htm>. Acesso em: 25 junho 2012.
- ³ Sítio da Anvisa. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/alimentos/informacoes/40_020609.htm>. Acesso em: 25 junho 2012.
- ⁴ Sítio da Anvisa. Disponível em: <[http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP\[12925-1-0\].PDF](http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP[12925-1-0].PDF)>. Acesso em 25 junho 2012.
- ⁵ Sinha, K.; Saha, P.; Datta, S. *Ind. Crop. Prod.* **2012**, 37, 408. [CrossRef]
- ⁶ Bobbio, P. A.; Bobbio, F. O.; *Química do processamento de alimentos*, 2ª edição, Varela: Campinas, 1992.
- ⁷ Hendry, G. A. F.; Houghton, J. D.; *Food Colorants*, 2a. ed., Blackie Academic and Professional: London, 1996.
- ⁸ Gava, A. J.; Silva, C. A. B. da; Frias, J. R. G.; *Tecnologia de Alimentos: Princípios e aplicações*, Nobel: São Paulo, 2008.
- ⁹ Volp, A. C. P.; Renhe, I. R. T.; Barra, K.; Stringueta, P. C. *Rev. Bras. Nutr. Clin.* **2008**, 23, 141. [Link]
- ¹⁰ Coutinho, M. A. S.; Muzitano, M. F.; Costa, S. S. *Rev. Virtual Quim.* **2009**, 1, 241. [Link]
- ¹¹ Prior, R. L.; Cao, G. H.; Martin, A.; Sofic, E.; McEwen, J.; O'Brien, C. J. *Agric. Food Chem.* **1998**, 46, 2686. [CrossRef]
- ¹² Attokaran, M.; *Natural food flavors and colorants*, 1st ed., Wiley-Blackwell: Estados Unidos, 2011.
- ¹³ Lopes, T. J.; Xavier, M. F.; Quadri, M. G. N.; Quadri, M. B. R. *Bras. Agrociência* **2007**, 13, 291. [Link]
- ¹⁴ Bridle, P.; Timberlake, C. F. *Food Chem.* 1997, 58, 103. [CrossRef]
- ¹⁵ Março, P. H.; Poppi, R. J.; Scarminio, I. S. *Quím. Nova* **2008**, 31, 1218. [CrossRef]
- ¹⁶ Grotewold, E. *Annu. Rev. Plant Biol.* **2006**, 57, 761. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁷ Tanaka, Y.; Sasaki, N.; Ohmiya, A. *Plant J.* **2008**, 54, 733; [CrossRef] [PubMed] Sítio do Protein Data Bank (PDB). Disponível em: <<http://www.rcsb.org/pdb/explore/explore.do?structureId=1I89>>. Acesso em: 08 abril 2013
- ¹⁸ Osorio, C.; Hurtado, N.; Dawid, C.; Hofmann, T.; Heredia-Mira, F. J.; Morales, A. L. *Food Chem.* **2012**, 132, 1915. [CrossRef]
- ¹⁹ Castañeda-Ovando, A.; Pacheco-Hernández, M. L.; Páez-Hernández, M. E.; Rodríguez, J. A.; Galán-Vidal, C. A. *Food Chem.* **2009**, 113, 859. [CrossRef]
- ²⁰ Valls, J.; Millán, S.; Martí, M. P.; Borràs, E.; Arola, L. *J. Chromatogr., A* **2009**, 1216, 7143. [CrossRef] [PubMed]
- ²¹ Terci, D. B. L.; Rossi, A. V. *Quím. Nova* **2002**, 25, 684. [CrossRef]
- ²² Buchweitz, M.; Nagel, A.; Carle, R.; Kammerer, D. R. *Food Chem.* **2012**, 132, 1971. [CrossRef]
- ²³ Cavalcanti, R. N.; Santos, D. T.; Meireles, A. A. *Food Res. Int.* **2011**, 44, 459. [CrossRef]
- ²⁴ Patras, A.; Brunton, N. P.; O'Donnell, C.; Tiwari, B. K. *Trends Food Sci. Tech.* **2010**, 21, 3. [CrossRef]
- ²⁵ Da Silva, F. L.; Escribano-Bailón, M. T.; Alonso, J. J. P.; Rivas-Gonzalo, J. C.; Santos

- Buelga, C. *LWT Food Sci. Technol.* **2007**, *40*, 374. [CrossRef]
- ²⁶ Rosso, V. V.; Hillebrand, S.; Montilla, E. C.; Bobbio, F. O.; Winterhalter, P.; Mercadante, A. Z. *J. Food Compos. Anal.* **2008**, *21*, 291. [CrossRef]
- ²⁷ Grigoras, C. G.; Destandau, E.; Zubrzycki, S.; Elfakir, C. *Sep. Purif. Technol.* **2012**, *100*, 51. [CrossRef]
- ²⁸ Li, H.; Deng, Z.; Zhu, H.; Hu, C.; Liu, R.; Young, J. C.; Tsao, R. *Food Res. Int.* **2012**, *46*, 250. [CrossRef]
- ²⁹ Azuma, K.; Ohyama, A.; Ippoushi, K.; Ichianagi, T.; Takeuchi, A.; Saito, T.; Fukuoka, H. *J. Agric. Food Chem.* **2008**, *56*, 10154. [CrossRef] [PubMed]
- ³⁰ Brouillard, R.; Chassaing, S.; Fougereuse, A. *Phytochemistry* **2003**, *64*, 1179. [CrossRef]
- ³¹ Sakaguchi, Y.; Ozaki, Y.; Miyajima, I.; Yamaguchi, M.; Fukui, Y.; Iwasa, K.; Motoki, S.; Suzuki, T.; Okubo, H. *Phytochemistry* **2008**, *69*, 1763. [CrossRef] [PubMed]
- ³² Leri, F.; Innocenti, M.; Andrenelli, L.; Vecchio, V.; Mulinacci, N. *Food Chem.* **2011**, *125*, 750. [CrossRef]
- ³³ Giusti, M. M.; Wrolstad, R. E. *Biochem. Eng. J.* **2003**, *14*, 217. [CrossRef]
- ³⁴ Stringheta, P. C.; Bobbio, P. A. *Biotechnologia Cienc. Desenvol.* **2000**, *14*, 34. [Link]
- ³⁵ Wang, L.-S.; Stoner, G. D. *Cancer Lett.* **2008**, *269*, 281. [CrossRef] [PubMed]
- ³⁶ Ioannou, I.; Hafsa, I.; Hamdi, S.; Charbonnel, C.; Ghoul, M. *J. Food Eng.* **2012**, *111*, 208. [CrossRef]
- ³⁷ Prodanov, M. P.; Domínguez, J. A.; Blázquez, I.; Salinas, M. R.; Alonso, G. L. *Food Chem.* **2005**, *90*, 585. [CrossRef]
- ³⁸ Wrolstad, R. E. *J. Food Sci.* **2004**, *69*, 419. [CrossRef]
- ³⁹ Escribano-Bailón, M. T.; Santos-Buelga, C.; Rivas-Gonzalo, J. C. *J. Chromatogr., A* **2004**, *1054*, 129. [CrossRef] [PubMed]
- ⁴⁰ Mabry, T. J.; Dreiding, A. S. *The betalaines*. In: Mabry, R.; Alston, E.; Runeckles, V. C., Eds., *Recent Advances in Phytochemistry*, Vol.1., Appleton Century Crofts: New York, 1968.
- ⁴¹ Delgado-Vargas, F.; Jiménez, A. R.; Paredes-López, O. *Crit. Ver. Food Sci. Nutr.* **2000**, *40*, 173. [CrossRef] [PubMed]
- ⁴² Cai, Y.; Sunb, M.; Corke, H. *Trends Food Sci. Tech.* **2005**, *16*, 370. [CrossRef]
- ⁴³ Strack, D.; Vogt, T.; Schliemann, W. *Phytochemistry* **2003**, *62*, 247. [CrossRef]
- ⁴⁴ Azeredo, H. M. C. *Int. J. Food Sci. Tech.* **2009**, *44*, 2365. [CrossRef]
- ⁴⁵ Steglich, W.; Strack, D. Em *The Alkaloids. Chemistry and Pharmacology*; Brossi, A., ed.; Vol. 39. Academic Press: New York, 1990.
- ⁴⁶ Clement, J. S.; Mabry, T. *Bot. Acta* **1996**, *109*, 360. [Link]
- ⁴⁷ Kimler, L.; Mears, J.; Mabry, T.J.; Rösler, H. *Taxon* **1970**, *19*, 875. [CrossRef]
- ⁴⁸ Stafford, H. A. *Plant Sci.* **1994**, *101*, 91. [CrossRef]
- ⁴⁹ Hatlestad, G. J.; Sunnadeniya, R. M.; Akhavan, N. A.; Gonzalez, A.; Goldman, I. L.; McGrath, J. M.; Lloyd, A. M. *Nat. Genet.* **2012**, *44*, 816. [CrossRef] [PubMed]
- ⁵⁰ Stintzing, F. C.; Carle, R., *Trends Food Sci. Technol.* **2004**, *15*, 19. [CrossRef]
- ⁵¹ Cai, Y.; Corke, H. *J. Food Sci.* **2000**, *65*, 1248. [CrossRef]
- ⁵² Benson, L.; *Family 7 Amaranthaceae*, D.C. Heath and Company: Boston, 1957.
- ⁵³ Bhattacharyya, B.; Johri, B. M.; *Amaranthaceae*, Narosa Publishing House: Delhi, 1998.
- ⁵⁴ Lehmann, J. W.; *Amaranth: Commercialization and industrialization*. CRC Press: Boca Raton, 1994.
- ⁵⁵ Sharma, R. A.; Gescher, A. J.; Steward, W. P. *Eur. J. Cancer.* **2005**, *41*, 1955. [CrossRef] [PubMed]
- ⁵⁶ Garcia D`Orta, Coloquio dos Simples. Goa. Reprodução fac-similada. Academia das Ciências. Lisboa, 1563.

- ⁵⁷ Katsuyama, Y.; Kita, T.; Horinouchi, S. *FEBS Lett.* **2009**, *583*, 2799. [CrossRef] [PubMed]
- ⁵⁸ Ramirez-Ahumada, M. C.; Timmermann, B. N.; Gang, D. R. *Phytochemistry* **2006**, *67*, 2017. [CrossRef] [PubMed]
- ⁵⁹ Sítio da Anvisa. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: dezembro 2012.
- ⁶⁰ Brand, S.; Hölscher, D.; Schierhorn, A.; Svatos, A.; Schröder, J.; Schneider, B. *Planta* **2006**, *224*, 413. [CrossRef] [PubMed]
- ⁶¹ Mohan, R.; Sivak, J.; Ashton, P.; Russo, L. A.; Pham, B. Q.; Kasahara, N.; Raizman, M. B.; Fini, M. E. *J. Biol. Chem.* **2000**, *275*, 10405. [CrossRef] [PubMed]
- ⁶² Rubya, A. J.; Kuttan, G.; Babub, K. D.; Rajasekharanb, K. N.; Kutta, R. *Cancer Lett.* **1995**, *94*, 79. [CrossRef]
- ⁶³ Huang, M. T.; Ma, W.; Lu, Y. P. *Carcinogenesis* **1995**, *16*, 2493. [CrossRef] [PubMed]
- ⁶⁴ Sreejayan, R.; Rao, M. N. *J. Pharm. Pharmacol.* **1994**, *46*, 1013. [CrossRef] [PubMed]
- ⁶⁵ Mau, J. L.; Lai, E. Y. C.; Wang, N. P. *Food Chem.* **2003**, *82*, 583. [CrossRef]
- ⁶⁶ Chan, M. M.; Huang, H. I.; Fenton, M.R. *Biochem. Pharmacol.* **1998**, *55*, 1955. [CrossRef] [PubMed]
- ⁶⁷ Pereira, M. A.; Grubbs, C. J. *Carcinogenesis* **1996**, *17*, 1305. [CrossRef] [PubMed]
- ⁶⁸ Aggarwal, B.B.; Kumar, A.; Bharti, A. C. *Anticancer Res.* **2003**, *23*, 363. [PubMed]
- ⁶⁹ Cheng, A. L.; Hsu, C. H.; Lin, J.K., *Anticancer Res.* **2001**, *21*, 2895. [PubMed]
- ⁷⁰ Yang, F.; Lim, G. P.; Begum, A. N.; Ubeda, O. J.; Simmons, M. R.; Ambegaokar, S. S.; Chen, P.; Kayed, R.; Glabe, C. G.; Frautschy, S. A.; Cole, G. M. *J. Biol. Chem.* **2005**, *280*, 5892. [CrossRef] [PubMed]
- ⁷¹ Valduga E.; Tatsch, P. O.; Tiggemann, L.; Treichel, H.; Toniazzo, G.; Zeni, J.; Luccio, M.; Fúrigo Júnior, A. *Quím. Nova* **2009**, *32*, 2429. [CrossRef]
- ⁷² Meléndez-Martínez, A. J.; Vicario, I. J.; Heredia, F. J. *Food Chem.* **2007**, *101*, 177. [CrossRef]
- ⁷³ Maldonade, I. R.; Scamparini, A. R. P.; Rodriguez-Amaya, D. B.; *Braz. J. Microbiol.* **2007**, *38*, 65. [CrossRef]
- ⁷⁴ Tocchini, L.; Mercadante, A. Z. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* **2001**, *21*, 310. [CrossRef]
- ⁷⁵ Bressani R. *Arch. Latinoam. Nutr.* **1983**, *33*, 356. [PubMed]
- ⁷⁶ Marmion, D. M. *Handbook of US. colorants, food, drugs, cosmetics and medical devices*, 3a. ed., John Wiley & Sons, Inc. 120-122, 1991.
- ⁷⁷ Misra, R.; Mangi, S.; Joshi, S.; Mittal, S.; Gupta, S. K.; Pandey, R. M. *J. Obstet. Gynaecol. Res.* **2006**, *32*, 299. [CrossRef] [PubMed]
- ⁷⁸ Ito, Y.; Kurata, M.; Suzuki, K.; Hamajima, N.; Hishida, H.; Aoki, K. *J. Epidemiol.* **2006**, *16*, 154. [CrossRef] [PubMed]
- ⁷⁹ Zhang, J.; Dhakal, I.; Stone, A.; Ning, B.; Greene, G.; Lang, N.P.; Kadlubar, F. F. *Nutr. Cancer* **2007**, *59*, 46. [CrossRef] [PubMed]
- ⁸⁰ Akbaraly, N.T.; Faure, H.; Gourlet, V.; Favier, A.; Berr, C. *J. Gerontol. A Biol. Sci. Med. Sci.* **2007**, *62*, 308. [PubMed] [Link]
- ⁸¹ Osterlie, M.; Lerfall, J. *Food Res. Int.* **2005**, *38*, 925. [CrossRef]
- ⁸² Sítio da Coordenadoria de Desenvolvimento dos Agronegócios do Governo do Estado de São Paulo. Disponível em: <<http://www.codeagro.sp.gov.br/cesans/nov osdocs/licopeno.html>>. Acesso em: 20 março 2013.
- ⁸³ Sítio da Food and Agriculture Organization of the United Nations. Disponível em: <http://www.fao.org/fileadmin/templates/ag ns/pdf/jecfa/cta/71/lycopene_extract_from tomato.pdf>. Acesso em: 20 março 2013
- ⁸⁴ Johnson, E. A.; An, G. H. *Crit. Rev. Biotechnol.* **1991**, *11*, 297. [CrossRef]

- ⁸⁵ Parajo, J. C.; Santos, V.; Vazquez, M. *Alimentacion Equipos. Technol.* **1996**, *15*, 153. [Link]
- ⁸⁶ Olaizola, M. *Biomol. Eng.* **2003**, *20*, 459. [CrossRef] [PubMed]
- ⁸⁷ Johnson, E. A.; Villa, T. G.; Lewis, M. J. *Aquaculture* **1980**, *20*, 123. [CrossRef]
- ⁸⁸ McCoy, M. *Chem. Eng. News* **1999**, *77*, 15. [CrossRef]
- ⁸⁹ Chociai, M. B.; Machado, I. M. P.; Fontana, J. D.; Chociai, J. G.; Busato, S. B.; Bonfim, T. M. B. *Rev. Bras. Cienc. Farm.* **2002**, *38*, 457. [CrossRef]
- ⁹⁰ Zheng, Y.-G.; Hu, Z.-C.; Wang, Z.; Shen, Y.-C. *Food Bioprod. Process.*, **2006**, *84*, 164. [CrossRef]
- ⁹¹ Higuera-Ciapara, I.; Felix-Valenzuela, L.; Goycoolea, F. M. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2006**, *46*, 185. [CrossRef] [PubMed]
- ⁹² Olaizola, M. *Mar. Nutraceut. Funct.* **2007**, *7*, 321. [CrossRef]
- ⁹³ Khodaiyan, F.; Razavi, S. H.; Mousavi, S. M. *Biochem. Eng. J.* **2008**, *40*, 415. [CrossRef]
- ⁹⁴ Imsic, M.; Winkler, S.; Tomkins, B.; Jones, R. *J. Agric. Food Chem.* **2010**, *58*, 5109. [CrossRef] [PubMed]
- ⁹⁵ Mayne, S. T. *FASEB J.* **1996**, *10*, 690. [PubMed]
- ⁹⁶ Sítio do U. S. National Cancer Institute. Disponível em: <<http://atbcstudy.cancer.gov/>>. Acesso em: 20 março 2013
- ⁹⁷ Palozza, P. *Biochim. Biophys. Acta* **2005**, *1740*, 215. [CrossRef] [PubMed]
- ⁹⁸ Borges, M. E.; Tejera, R. L.; Díaz, L.; Esparza, P.; Ibáñez, E. *Food Chem.* **2012**, *132*, 1855. [CrossRef]
- ⁹⁹ Portal da Revista Química e Derivados. Disponível em: <<http://www.quimica.com.br/revista/qd421/corantes2.htm>>. Acesso em: 11 janeiro 2013
- ¹⁰⁰ Volp, A. C. P.; Renhe, I. R. T.; Stringueta, P. *C. Alim. Nutr.* **2009**, *20*, 157. [Link]
- ¹⁰¹ González, E. A.; García, E. M.; Nazareno, M. A. *Food Chem.* **2010**, *119*, 358. [CrossRef]
- ¹⁰² Lucas, C. D.; Hallagan, J. B.; Taylor, S. L. *Adv. Food Nutr. Res.* **2001**, *43*, 195. [CrossRef]
- ¹⁰³ Chung, K.; Baker Jr., J. R.; Baldwin, J. L.; Chou, A. *Allergy* **2001**, *56*, 73. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁰⁴ Sarıkaya, R.; Selvi, M.; Erkoç, F. *Chemosphere* **2012**, *88*, 974. [CrossRef] [PubMed]