



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

ANA PAULA CIRILO

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DAS ANTOCIANINAS DE MILHO ROXO
PERUANO (*ZEA MAYS L.*) SUBMETIDO AO PROCESSO DE EXTRUSÃO
TERMOPLÁSTICA**

**EVALUATION OF THE STABILITY OF ANTHOCYANINS FROM PERUVIAN
PURPLE CORN (*ZEA MAYS L.*) SUBMITTED TO THE THERMOPLASTIC
EXTRUSION PROCESS**

Campinas

2022

ANA PAULA CIRILO

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DAS ANTOCIANINAS DE MILHO ROXO
PERUANO (*ZEA MAYS L.*) SUBMETIDO AO PROCESSO DE EXTRUSÃO
TERMOPLÁSTICA**

**EVALUATION OF THE STABILITY OF ANTHOCYANINS FROM PERUVIAN
PURPLE CORN (*ZEA MAYS L.*) SUBMITTED TO THE THERMOPLASTIC
EXTRUSION PROCESS**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Alimentos e Nutrição.

Dissertation presented to the Faculty of Food Engineering the University of Campinas in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Food and Nutrition.

Orientadora: Profa. Dra. Lilian Regina Barros Mariutti.

Coorientadora: Profa. Dra. Marcella Camargo Marques.

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA ANA PAULA CIRILO, E ORIENTADA PELA PROFA. DRA. LILIAN REGINA BARROS MARIUTTI.

Campinas

2022

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos
Claudia Aparecida Romano - CRB 8/5816

C496a Cirilo, Ana Paula, 1990-
Avaliação da estabilidade das antocianinas de milho roxo peruano (*Zea Mays* L.) submetido ao processo de extrusão termoplástica / Ana Paula Cirilo. – Campinas, SP : [s.n.], 2022.

Orientador: Lilian Regina de Barros Mariutti.
Coorientador: Marcella Camargo Marques.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Antocianinas. 2. Cereal matinal. 3. Milho roxo. 4. Processamento térmico. 5. Compostos fenólicos. I. Mariutti, Lilian Regina de Barros. II. Marques, Marcella Camargo. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV. Título.

Informações Complementares

Título em outro idioma: Evaluation of the stability of anthocyanins from peruvian purple corn (*Zea Mays* L.) submitted to the thermoplastic extrusion process

Palavras-chave em inglês:

Anthocyanins
Breakfast cereal
Purple corn
Thermal processing
Phenolic compounds

Área de concentração: Consumo e Qualidade de Alimentos

Titulação: Mestra em Alimentos e Nutrição

Banca examinadora:

Lilian Regina de Barros Mariutti [Orientador]
Maria Teresa Pedrosa Silva Clerici
Daniele Bobrowski Rodrigues

Data de defesa: 19-12-2022

Programa de Pós-Graduação: Alimentos e Nutrição

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0001-8485-7885>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/9760236330774405>

COMISSÃO EXAMINADORA

Profa. Dra. Lilian Regina de Barros Mariutti (Presidente)

Faculdade de Engenharia de Alimentos - UNICAMP

Profa. Dra. Maria Teresa Pedrosa Silva Clerici (titular)

Faculdade de Engenharia de Alimentos - UNICAMP

Dra. Daniele Bobrowski Rodrigues (titular)

Instituto Politécnico de Bragança

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, minha Madrinha (in memoriam) e ao meu noivo que sempre me deram o incentivo e suporte necessários durante minha formação acadêmica.

AGRADECIMENTOS

A Deus e Nossa Senhora que estiveram comigo durante toda essa jornada.

À minha orientadora, Dra Lilian Regina de Barros Mariutti, por todo apoio, ensinamento, compreensão e incentivo.

À Dra Marcella Marques, coorientadora, por todo ensinamento.

À Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), em especial ao Programa de Pós-graduação em Alimentos e Nutrição pela oportunidade a mim proporcionada.

À Professora Dra. Maria Teresa Pedrosa Silva Clerici e a Rebeca Salvador-Reys por fornecerem as amostras utilizadas neste trabalho.

Ao meu esposo, Jasley, por todo apoio e incentivo e por não medir esforços para a concretização deste sonho.

Aos meus pais pelo incentivo e por me ampararem em todos os momentos.

A todos os meus familiares por acreditarem em mim.

À minha madrinha (in memorian) e Sr. João Paulo pelo apoio durante a minha formação acadêmica.

Aos meus amigos que mesmo distantes se fizeram presentes em muitos momentos.

Aos membros da banca examinadora pela contribuição e disponibilidade.

A todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) (Processo EMU 09/51580-1).

RESUMO

As mudanças no padrão de vida levaram a uma crescente demanda por alimentos prontos para o consumo, em paralelo a isso, há uma maior preocupação por parte dos consumidores da relação entre alimentação e saúde, o que fez com que a indústria alimentícia mudasse seu foco para elaboração de alimentos com a incorporação de ingredientes alimentares funcionais. A extrusão é uma técnica que tem auxiliado a indústria alimentícia no desenvolvimento de produtos capazes de atender as exigências destes consumidores. Dentre os diversos produtos que podem ser obtidos a partir da utilização da extrusão, têm-se os cereais matinais, que além da praticidade, permite a utilização de ingredientes alimentares que contenham compostos bioativos, tornando-os mais atrativos, como por exemplo, o milho roxo. Esta variedade de milho tem despertado o interesse de pesquisadores e da indústria alimentícia ao redor do mundo devido ao seu alto teor de antocianinas, no entanto, para ser consumido é necessário que seja submetido a algum tipo de processamento, o que pode afetar o teor destes compostos. No presente estudo foi avaliado o efeito da extrusão sobre a estabilidade das antocianinas em cereais matinais elaborados com farinha de milho 100% roxo e farinha de milho mista, contendo 75% de milho roxo e 25% milho amarelo. O teor de antocianinas totais e individuais foram analisadas por HPLC e os resultados demonstraram que o teor antocianinas totais foi de 143,83 mg e 117,6 mg cianidina 3-glu/100 g de amostra em pó na farinha de milho roxo e na farinha de milho mista respectivamente. Foram identificadas quatro antocianinas: catequina-(4,8)-cianidina-3,5-diglucosídeo, cianidina 3-glucosídeo, peonidina-3-glucosídeo, cianidina-3-(6"-malonilglucosídeo). A extrusão reduziu significativamente ($p \leq 0,05$) o teor de antocianinas totais nas duas amostras analisadas. Por outro lado, os efeitos do processamento no perfil de antocianinas variaram entre as duas amostras. A Peonidina-3-glucosídeo e Cianidina-3-(6"-malonilglucosídeo) presentes na farinha de milho roxo foram apresentaram melhor estabilidade quando estavam presentes na farinha de milho roxo. Apesar do impacto da extrusão sobre o teor de antocianinas totais, o milho roxo pode ser uma alternativa a ser utilizada no desenvolvimento de produtos alimentícios extrusados mais atrativos.

Palavras-chave: Antocianinas, cereal matinal, milho roxo, processamento térmico, compostos fenólicos.

ABSTRACT

Changes in the standard of living have led to a growing demand for ready-to-eat foods, in parallel with this, there is a greater concern on the part of consumers about the relationship between food and health, which has made the food industry shift its focus to elaboration of foods with the incorporation of functional food ingredients. Extrusion is a technique that has helped the food industry in the development of products capable of meeting the demands of these consumers. Among the various products that can be obtained from the use of extrusion, there are breakfast cereals, which, in addition to being practical, allow the use of food ingredients that contain bioactive compounds, making them more attractive, such as corn purple. This variety of corn has aroused the interest of researchers and the food industry around the world due to its high anthocyanin content. compounds. In the present study, the effect of extrusion on the stability of anthocyanins in a breakfast cereal made with purple corn flour and mixed corn flour containing 75% purple corn and 25% yellow corn was evaluated. The total and individual anthocyanin content were analyzed by HPLC and the results showed that the total anthocyanin content was 143.83 mg and 117.6 mg cyanidin 3-glu/100 g of powdered sample in the purple corn flour and in the of mixed corn respectively. Four anthocyanins were identified: catechin-(4,8)-cyanidin-3,5-diglucoside, cyanidin-3-glucoside, peonidin-3-glucoside, cyanidin-3-(6''-malonylglucoside). Extrusion significantly reduced ($p \leq 0.05$) the total anthocyanin content in the two analyzed samples. On the other hand, the effects of processing on the anthocyanin profile varied between the two samples. Peonidin-3-glucoside and Cyanidin-3-(6''-malonylglucoside) present in purple corn flour showed better stability when they were present in purple corn flour. Despite the impact of extrusion on the total anthocyanin content, purple corn can be an alternative to be used in the development of more attractive extruded food products.

Keywords: Anthocyanins, breakfast cereal, purple corn, thermal processing, phenolic compounds.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Estrutura do grão de milho.	15
Figura 2. Milho roxo (<i>Zea mays</i> L.).....	16
Figura 3. Principais antocianinas encontradas no milho roxo: cianidina-3-glucosídeo (A), pelargonidina-3-glucosídeo (B), peonidina-3-glucosídeo (C), cianidina-3-malonilglucosídeo (D), pelargonidina-3-malonilglucosídeo (E) e peonidina-3-malonilglucosídeo (F).	19
Figura 4. Estrutura básica das antocianidinas e padrão de substituição das seis antocianidinas mais comuns na natureza.	25
Figura 5. Quatro estruturas de antocianinas presentes em meio aquoso em pH ácido (bases quinonoidais (A), cátion flavilium (AH ⁺), hemiacetais (B) e chalconas (C)).	27
Figura 6. Alterações estruturais das antocianinas em decorrência do pH.....	28
Figura 7. Cromatograma processado a 520 nm, obtido por HPLC-DAD, do extrato de antocianinas de milho roxo. Picos numerados segundo identificação na Tabela 5. Compostos: (1) catequina-(4,8)-cianidina-3,5-diglucosídeo, (2) Cianidina 3-glucosídeo, (3) Peonidina-3-glucosídeo, (4) Cianidina-3-(6"-malonilglucosídeo, (5) e (6) não identificados.	39
Figura 8. Estrutura química das antocianinas encontradas nas farinhas de milho roxo.	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química do milho roxo e amarelo.....	17
Tabela 2. Principais compostos bioativos encontrados no milho roxo.	18
Tabela 3. Efeitos de diferentes tratamentos térmicos sobre o teor de antocianinas.	30
Tabela 4. Efeitos do processamento térmico sobre milhos pigmentados.....	33
Tabela 5. Dados de HPLC de antocianinas detectadas na farinha de milho em farinha de milho roxo e farinha de milho mista.	41
Tabela 6. Teor de antocianinas em farinha de milho roxo (F100), farinha de milho mista (F75), extrusado de milho 100% milho roxo (E100P1 e E100P2) e extrusado de milho 75% roxo (E75 P1 e E75 P2).	44

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	14
2.1 Objetivos gerais	14
2.2 Objetivos Específicos	14
3. REVISÃO DE LITERATURA	15
3.1 Milho roxo	15
3.3.1 Características nutricionais do milho roxo	17
3.1.2 Aplicação do milho roxo pela indústria alimentícia	20
3.2 Cereal matinal	21
3.3 Antocianinas	23
3.3.1 Estabilidade de antocianinas ao processamento térmico	29
4. MATERIAL E MÉTODOS	36
4.1 Reagentes e padrões	36
4.2 Amostras	36
4.3 Determinação de antocianinas	37
4.3.1 Extração de antocianinas	37
4.3.2 Identificação e quantificação de antocianinas por HPLC-DAD	37
4.4 Análise estatística	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
6. CONCLUSÕES	49
REFERÊNCIAS	50

1. INTRODUÇÃO

As mudanças no padrão de vida levaram a uma crescente demanda por alimentos prontos para o consumo, em paralelo a isso, há uma crescente preocupação e maior compreensão por parte dos consumidores sobre a relação da composição dos alimentos e impacto destes na saúde (ARRIBAS et al., 2017; WEAVER, 2014). Em reconhecimento a estas demandas, a indústria alimentícia tem mudando o foco para a incorporação de ingredientes alimentares que agreguem valor nutricional, bem como a utilização de métodos de processamento que utilizam tecnologias simples e de baixo custo para o desenvolvimento de produtos prontos para o consumo que possam estar alinhados com as exigências destes consumidores (KEVERS et al., 2011; PARADA; AGUILERA, 2007).

Para atender estas demandas, a indústria alimentícia dispõe de alguns métodos de processamento de alimentos, dentre eles a extrusão termoplástica, que é um processamento termomecânico, que utiliza altas temperaturas em um espaço curto de tempo (*High temperature short time* - HTST). No cozimento por extrusão os alimentos são processados através da aplicação de calor, pressão e cisalhamento. Trata-se de um processo versátil, capaz de melhorar a qualidade nutricional e a estabilidade dos alimentos processados a baixo custo quando comparado com outros processos térmicos (TUMULURU, 2016; SINGH; GALMLATH; WAKELING, 2007).

Dentre os vários produtos que podem ser obtidos a partir da utilização da extrusão, destacam-se os cereais matinais, que podem ser definidos como grãos processados para consumo humano (CALDWELL; MCKEEHEN; KADAN, 2016). O consumo desses produtos vai de encontro com as novas tendências alimentares, pois além da praticidade, permite a utilização de ingredientes alimentares que contenham compostos bioativos, tornando-os mais atrativos (SOUZA; MENEZES, 2006). O milho (*Zea mays* L.) é muito utilizado na produção de cereais matinais no Brasil (ANUNCIAÇÃO et al., 2017). Do ponto de vista nutricional, o milho é rico em amido (superior a 70% do peso seco do grão), apresenta quantidades expressivas de proteína (cerca de 10% do peso grão), porém, é deficiente nos aminoácidos indispensáveis lisina e triptofano, além disso, contém lipídeos (em média 4% do peso do grão), fibras (2% do peso do grão), vitaminas e minerais (SULEIMAN; ROSENTRATER; BERN, 2013; NUSS; TANUMIHARDJO, 2010). Os grãos de milho também podem conter pigmentos como os carotenoides e as antocianinas dependendo da variedade (BLANDINO et al., 2017; NUSS; TANUMIHARDJO, 2010).

O milho amarelo é rico em carotenoides, enquanto o milho roxo, uma variedade nativa do Andes peruanos, é rico em antocianinas e outros compostos fenólicos (CERRO-QUINTANA, 2009), dentre os quais se destacam os ácidos fenólicos e os flavonoides (RAMOS-ESCUADERO et al., 2012; LOPEZ-MARTINEZ et al., 2009). A composição nutricional do milho roxo tem despertado o interesse de muitos pesquisadores, em especial pelo elevado teor de antocianinas que variou de 89 a 1779 mg/100 g em peso seco (LAO; SIGURDSON; GIUSTI, 2017; COLLISON et al., 2015; CEVALLOS-CASALS; CISNEROS-ZEVALLOS, 2003; LOPEZ-MARTINEZ et al., 2009).

As antocianinas são pigmentos hidrossolúveis, pertencentes à classe dos flavonoides e conferem coloração que varia do vermelho até o roxo aos alimentos (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009; ANDERSEN; JORDHEIM, 2006). Estão presentes em algumas frutas, vegetais, cereais e raízes, e além de conferir cor aos alimentos, estão associadas a diversos benefícios para a saúde como efeito anti-inflamatório, antidiabético, redução de doenças cardiovasculares e neurodegenerativas, efeito antiobesogênico e anticarcinogênico (BATISTA, et al., 2020; CELLI; TAN; SELIG, 2018; MURADOR; DA CUNHA; DE ROSSO, 2014; HE; GIUSTI, 2010).

Apesar de todos os benefícios que as antocianinas podem proporcionar à saúde, sua estabilidade é afetada por diversos fatores, dentre eles a temperatura (GIUSTI; WROSTALD; 2003), e o tratamento térmico é um dos métodos mais utilizados para conservação dos alimentos, pois, além de prolongar a vida de prateleiras, garante a segurança e a variabilidade dos alimentos (PATRAS et al., 2010), por isso, o impacto do processamento térmico no teor de antocianinas tem sido extensivamente estudado por pesquisadores ao redor do mundo (OANCEA, 2021).

Não foram encontrados na literatura estudos que avaliaram o efeito isolado da extrusão sobre o teor de antocianinas presentes no milho roxo. Os estudos se concentraram no impacto da extrusão em associação com a nixtimalização, que envolve cocção em meio alcalino (MORA-ROCHÍN et al., 2016; MORA-ROCHIN et al., 2010). Portanto, o objetivo deste trabalho foi avançar no conhecimento das antocianinas presentes no milho roxo peruano, bem como avaliar os efeitos da extrusão no teor e perfil de antocianinas em cereal matinal elaborado com farinha de milho 100% roxo e farinha de milho mista, contendo 75% de milho roxo.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Avaliar a estabilidade das antocianinas presentes no milho roxo peruano submetido ao processamento térmico por extrusão.

2.2 Objetivos Específicos

- Identificar e quantificar as antocianinas presentes na farinha de milho roxo através de HPLC-DAD;
- Avaliar o efeito da extrusão sobre o teor de antocianinas relativamente às farinhas (farinha de milho roxo e farinha de milho mista) utilizadas como matéria-prima para a produção de um cereal matinal.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Milho roxo

O milho (*Zea mays* L.) é uma planta pertencente à família *Poacea* (SCOTT; EMERY, 2016). É um dos cereais mais antigos cultivado pelo homem, acredita-se que tenha se originado no México e devido a sua grande capacidade de adaptação às diferentes condições climáticas, se espalhou ao norte até o Canadá e ao sul até a Argentina após o descobrimento das Américas pelos europeus (GWIRTZ; GARCIA-CASA; 2014; BROWN et al., 1985).

O grão de milho é formado por quatro estruturas principais: endosperma, pericarpo, gérmen e ponta (Figura 1).

O endosperma, responsável por aproximadamente 83% do peso seco do milho, é composto basicamente de amido envolto por uma matriz proteica, e de acordo com o tipo de matriz proteica e distribuição dos grânulos de amido, o endosperma pode ser subdividido em dois: vítreo ou farináceo (ECKHOFF; PAULSEN, 1996). O pericarpo funciona como uma barreira de proteção, os compostos majoritários são as fibras, celulose e hemicelulose. No gérmen, onde estão as informações genéticas responsáveis pelo desenvolvimento do milho, há predomínio de lipídeos (ECKHOFF; PAULSEN, 1996).

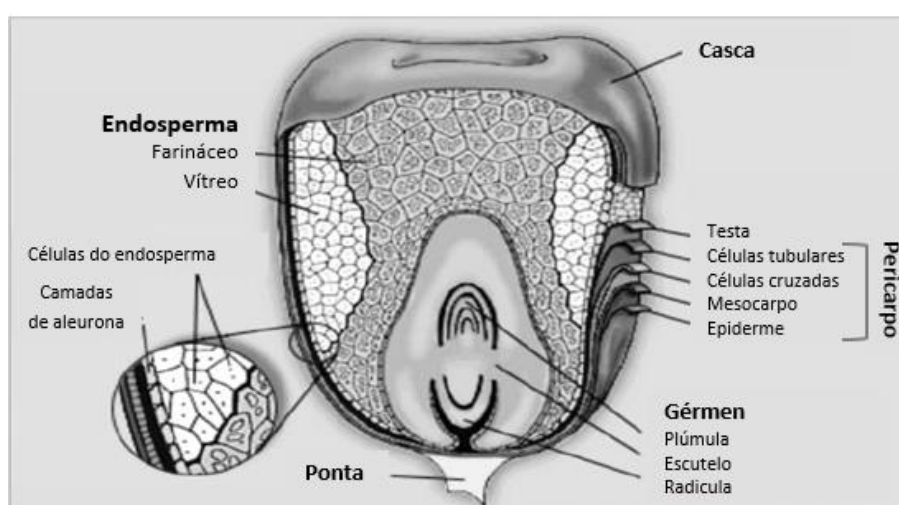


Figura 1. Estrutura do grão de milho.

(Adaptado de BRITANICCA, 1996)

Os grãos de milho podem apresentar uma ampla variedade de cores, sendo os mais comuns aqueles que apresentam coloração branca ou amarela. No entanto, podem ser encontrados grãos de coloração laranja, vermelho, roxo e azul. Esta variabilidade de cores, pode ser resultado de variações genéticas no pericarpo, aleurona, gérmen e endosperma (SALVADOR-REYS; CLERICI, 2020; RANUM; PEÑA-BRANCA; GARCIA-CASA; 2014; WATSON, 2003).

O milho roxo é uma variedade amplamente cultivada na região dos Andes da América do Sul, principalmente no Peru. Devido a sua cor (Figura 2), um dos roxos mais intensos já encontrados no reino vegetal (LAO; SIGURDSON; GIUSTI, 2017), é muito utilizado no preparo de suco e sobremesa típicos da região (SALVADOR-REYS; CLERICI, 2020; LAO; SIGURDSON; GIUSTI, 2017; CERRO-QUINTANA, 2009; AOKI; KUZE; KATO, 2002). Devido às suas propriedades funcionais, o milho roxo tem despertado interesse de pesquisadores ao redor do mundo e da indústria alimentícia como potencial alimento e matéria-prima para novas receitas levando ao crescimento do cultivo e exportação de grãos (SALVADOR-REYS; CLERICI, 2020). Em 2020, a exportação peruana desta variedade de milho cresceu 8 vezes se comparado ao mesmo período do ano anterior. Em 2021, apesar de apresentar uma queda, as exportações peruanas de milho roxo atingiram 1.017 toneladas, o que gerou cerca de US\$ 1,6 milhão, sendo o Estados Unidos o principal importador deste produto (AGRODATA, 2021). No Brasil, a produção do milho roxo não é tão expressiva quanto a do milho amarelo, e se concentra no sul do país (STANQUEVIS, 2013).



Figura 2. Milho roxo (*Zea mays* L.).
(AGROLINK, 2016)

3.3.1 Características nutricionais do milho roxo

O milho roxo se assemelha à variedade mais conhecida de milho, a amarela, em termos de composição química (Tabela 1). No entanto, o que diferencia esta variedade dos outros tipos de milho é o alto teor de antocianinas (CERRO-QUINTANA, 2009; AOKI; KUZE; KATO, 2002) e outros compostos fenólicos (Tabela 2), dentre os quais se destacam os ácidos fenólicos, sendo os principais o ácido ferúlico, ácido caféico e o ácido clorogênico, e os flavonoides, sendo os principais o kaempferol e a morina (RAMOS-ESCUADERO et al., 2012; LOPEZ-MARTINEZ et al., 2009).

Tabela 1. Composição química do milho roxo e amarelo

Componente (por 100g)	Roxo	Amarelo	Referência
Umidade	12,0	11,1	
Carboidratos (g)	70,5	72,0	
Proteínas (g)	7,4	5,7	(SALVADOR-REYS; CLERICI, 2020)
Lipídeos (g)	4,5	4,8	
Fibras (g)	1,9	3,8	
Cinzas (g)	1,5	1,4	

O conteúdo de antocianinas no milho roxo pode variar quanto a ordem de grandeza, de 89 a 1779 mg/100 g em peso seco (LAO; SIGURDSON; GIUSTI, 2017; COLLISON et al., 2015; CEVALLOS-CASALS; CISNEROS-ZEVALLOS, 2003; LOPEZ-MARTINEZ et al., 2009), sendo superior aos valores encontrados no mirtilo (138 a 385 mg/ 100 g) (CEVALLOS-CASALS E CISNEROS-ZEVALLOS 2003) e açai (50 a 58 mg/ 100 g) (BOBBIO et al.,2000; CIPRIANO, 2011) .

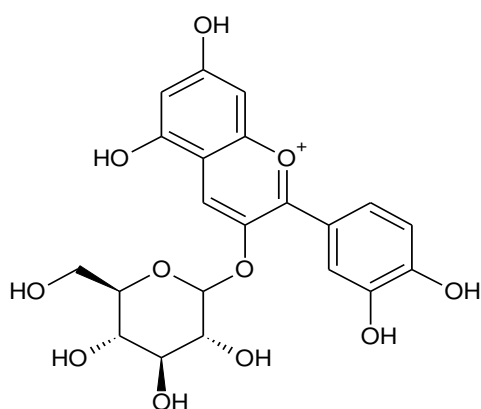
Li et al. (2017) afirmaram em seu estudo que estas diferenças entre as concentrações de antocianinas no milho roxo podem ser explicadas em parte pelos diferentes métodos de extração, diferentes tipos de milho roxo e diferentes métodos usados para quantificar as antocianinas. Além disso, o local e as condições de cultivos dos grãos podem impactar diretamente no teor de antocianinas, o que faz com que a comparação destes resultados seja complexa (COLLISON, et al, 2015; SALVADOR-REYS; CLERICI, 2020).

Tabela 2. Principais compostos bioativos encontrados no milho roxo.

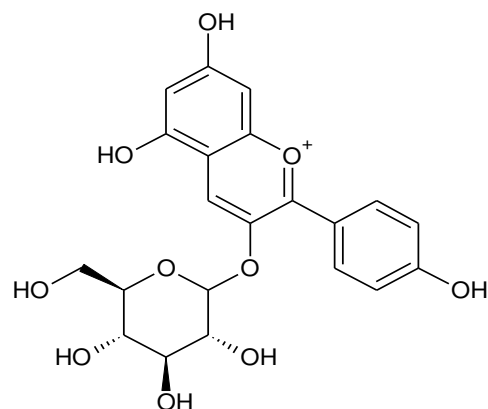
Composto	Concentração (mg/100 g em base seca)	Referência
ANTOCIANINAS		
Cy-3-glu	44,2	(AOKI; KUZE; KATO, 2002)
Pg-3-glu	4,9	
Pn-3-glu	11,5	
Cy- 3-glu (6-malonil-glu)	23,2	
Pg-3-glu (6-mal-glu)	4,3	
Pn-3-glu (6-mal-glu)	6,0	
Cy3-[6-(mal)glu],	2,5	
Cy3-[3,6-di-(mal)glu]	3,3	
Ácido ferúlico	154,0	(LOPEZ-MARTINEZ et al., 2009)
Kaempferol	224,0	(RAMOS-ESCUADERO et al., 2012)
Naringenina	14,8	
Quercetina	1,58	
Morina	202	
Rutina	2,74	
Ácido ferúlico	5,52	
Ácido caféico	3,81	
Ácido clorogênico	1,05	
ANTOCIANINAS		
Cy-3-glu	113,5	(SOMAVAT, 2017)
Pg-3-glu	11,6	
Pn-3-glu	2,85	
Cy- 3-glu (6-mal-glu)	39,8	
Pg-3-glu (6-mal-glu)	5,2	
Pn-3-glu (6-mal-glu)	14,5	

Cy: cianidina; Pg: pelagordina; Pn: peonidina; Glu: glucosídeo; Mal: malonil.

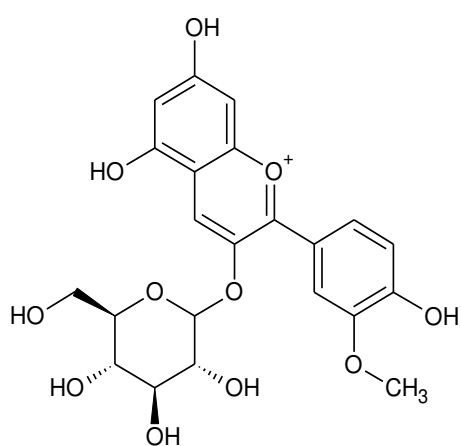
A composição de antocianinas do milho roxo vem sendo bastante estudada, e até o momento foram identificadas seis antocianinas principais: cianidina-3-glucosídeo, pelargonidina-3-glucosídeo, peonidina-3-glucosídeo, cianidina-3-malonilglucosídeo, pelargonidina-3-malonilglucosídeo e peonidina-3-malonilglucosídeo (figura 3). Além disso outras antocianinas minoritárias também foram relatadas como catequina-(4-8)-cianidina-3,5-diglucosídeo, cianidina-3-succinilglucosídeo, dimalonil-cianidina-3-glucosídeo, peonidina-3-(dimalonilglucosídeo), pelargonidina-3-(dimalonilglucosídeo) e epicatequina cianidina-3,5-diglucosídeo (LAO E GIUSTI, 2015; ZILLIC et al., 2012; ZHAO et al., 2008; AOKI, KUZE; KATO, 2002).



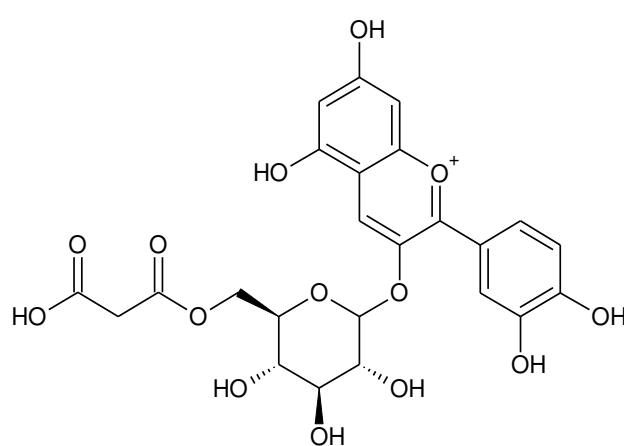
(A)



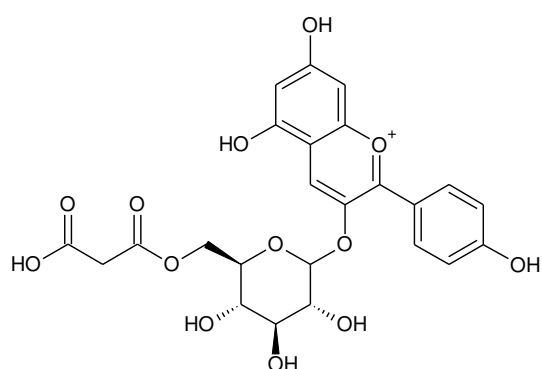
(B)



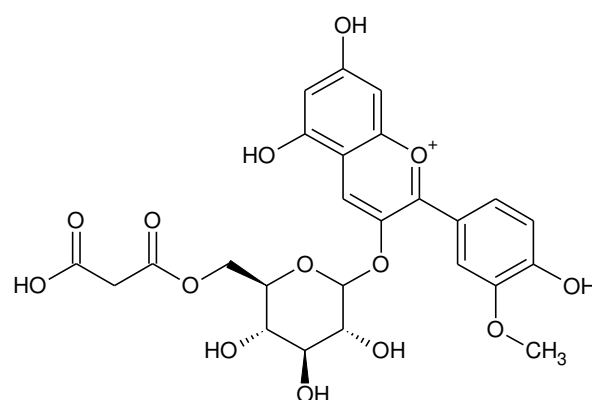
(C)



(D)



(E)



(F)

Figura 3. Principais antocianinas encontradas no milho roxo: cianidina-3-glucosídeo (A), pelargonidina-3-glucosídeo (B), peonidina-3-glucosídeo (C), cianidina-3-malonilglucosídeo (D), pelargonidina-3-malonilglucosídeo (E) e peonidina-3-malonilglucosídeo (F).

3.1.2 Aplicação do milho roxo pela indústria alimentícia

O milho é um dos cereais cuja produção é mais expressiva no mundo devido às suas diversas formas de utilização, que vai desde alimentação animal e humana até a produção de etanol (RANUM; PEÑA-ROSAS; GARCIA-CASAL, 2014; SCOTT; EMERY, 2016). De acordo com a FAO, em 2020 foram produzidos cerca de 1.147,7 milhões de toneladas de milho, dos quais 17% foram destinados ao consumo humano. É um dos grãos mais cultivados no Brasil, segundo a Companhia Nacional do Abastecimento – CONAB (2021; 2022), na safra de 2020/2021 foram produzidos mais de 85 milhões de toneladas e a estimativa é que para esse ano haja um incremento de mais de 29% na produção de milho, ultrapassando 100 milhões de toneladas.

Do ponto de vista tecnológico, o milho é uma excelente matéria-prima, por essa razão tem sido amplamente utilizado pela indústria para a produção de cereais matinais, produtos de panificação, salgadinhos e cervejas (BOMBO, 2006; GONÇALVES et al., 2003).

A variedade mais consumida de milho é o amarelo, no entanto, há uma crescente preocupação com a saúde por parte dos consumidores, o que faz com que a busca por produtos elaborados a partir de grãos de cereais não convencionais, com alto teor de antioxidantes, aumente. Diante disso, a indústria de alimentos tem cada vez mais necessidade de desenvolver produtos que contenham estes compostos bioativos com capacidade antioxidante (KEVERS et al., 2011; PARADA; AGUILERA, 2007). Neste sentido, estudos têm sido conduzidos com o intuito de conhecer as características destas matérias-primas e novos produtos.

O milho pode ser processado através da moagem a seco, úmida ou da nixtamalização. (SERNA-SALDIVAL, 2016; SCOTT; EMERY, 2016; ECKHOFF; PAULSEN, 1996). De acordo com Eckhoff e Paulsen (1996), a moagem a seco pode se referir a três processos distintos, sendo eles: moagem a seco, moagem a seco para produção do etanol e moagem a seco degerminada. A moagem a seco consiste apenas na trituração do grão de milho inteiro com o objetivo de diminuir o tamanho das partículas, já para a produção do etanol, o milho moído será posteriormente sacarificado e fermentado e a moagem a seco degerminada é o processo no qual o milho é separado em partes para remoção do gérmen antes de ser moído. Os produtos originários destas técnicas podem ser utilizados na produção de lanches, cervejas,

óleo, etanol e cereais matinais (SERNA-SALDIVAL, 2016; SCOTT; EMERY, 2016; ECKHOFF; PAULSEN, 1996).

A moagem úmida envolve a maceração dos grãos de milho na presença de uma solução aquosa com quantidades variadas de dióxido de enxofre e ácido láctico, sendo o amido o principal produto de interesse obtido através do emprego deste processo. (SERNA-SALDIVAL, 2016; SCOTT; EMERY, 2016; ECKHOFF; PAULSEN, 1996).

O processo de nixtamalização consiste no cozimento dos grãos de milho em uma solução de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), seguido de lavagem em abundância para remoção do pericarpo e excesso do álcali. O produto obtido após este processo, nixtamal, será posteriormente moído para produzir uma massa que é utilizada no preparo de produtos como as tortilhas (SERNA-SALDIVAL, 2016; SCOTT; EMERY, 2016; ECKHOFF; PAULSEN, 1996).

Somavat et al. (2016) compararam o rendimento, para diferentes produtos do milho roxo e azul com o amarelo submetidos ao processo de moagem úmida e moagem seca e moagem seca para produção de etanol e concluíram que o devido as suas características físicas, o grão de milho roxo é mais adequado para o processo de moagem úmida e moagem a seco para produção de etanol, se comparado com a moagem seca. No entanto, devido à presença de antocianinas, o milho roxo pode ser uma matéria-prima que através da moagem a seco pode contribuir favoravelmente para a indústria de alimentos saudáveis.

Salvador-Reys e Clerici (2020) e Salvador-Reys et al. (2021) afirmam que os milhos dos andes peruanos, dentre eles o roxo, devido as suas características físico-químicas, são matérias-primas que apresentam potencial para serem utilizados no desenvolvimento de novos produtos, pois além de contribuírem para os atributos sensoriais, contêm compostos benéficos para a saúde.

3.2 Cereal matinal

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) por meio da RDC nº 263, de 22 de setembro de 2005, “define cereais processados como produtos obtidos a partir de cereais laminados, cilindrados, rolados, inflados, flocados, extrudados, pré-cozidos e ou por outros processos tecnológicos considerados seguros para produção

de alimentos, podendo conter outros ingredientes desde que não descaracterizem os produtos. Podem apresentar cobertura, formato e textura diversos” (BRASIL, 2005).

O consumo de cereais matinais tem crescido muito nos últimos anos devido às transformações no estilo de vida das pessoas, que implica em menor tempo para preparo e consumo das refeições (TAKEUCHI; SABADINI; CUNHA, 2005). De acordo com a plataforma *Statista*, em 2020, estima-se que o mercado brasileiro destes produtos movimentou quase USD 2 milhões e a expectativa é que haja um crescimento de mercado anual em torno de 5,3% até 2025.

Os principais grãos utilizados como matéria-prima na fabricação dos cereais matinais são arroz, trigo, cevada e milho (CALDWELL; MCKEEHEN; KADAN, 2016). No Brasil, o milho é o grão mais utilizado na formulação dos cereais matinais (ANUNCIAÇÃO et al., 2017), mas devido ao grande interesse por parte dos consumidores de alimentos mais nutritivos, outros ingredientes podem ser adicionados na sua formulação (SOUZA; MENEZES, 2006).

Alguns estudos apontam que o consumo regular de cereais matinais está associado a uma melhor adequação das necessidades nutricionais diárias de vitaminas do complexo B, cálcio, magnésio (MICHELS et al., 2016; WILLIAMS, 2014), zinco, ferro, ácido fólico e fibras. Williams (2014) associou estes efeitos benéficos a fortificação com vitaminas e minerais observada em muitos cereais matinais. Além disso, os cereais matinais produzidos a partir de grãos integrais apresentam mais benefícios para a saúde dos consumidores (WILLIAMS, 2014; MCKEVITH; JARZEBOWSKA, 2010).

Em relação ao processamento de cereais matinais, Serna-Saldívar (2016) reconhece que atualmente uma das técnicas mais empregadas é a extrusão. A extrusão pode ser definida como um processo termomecânico que combina operações unitárias como transporte, amassamento, aquecimento, mistura e cisalhamento (KOKINI, 1993). De acordo com Chiang e Jonhson (1977), o princípio básico da extrusão é converter um material sólido em fluido pela aplicação de calor e trabalho mecânico e de forçar sua passagem através de uma matriz para formar um produto com características físicas e geométricas pré-determinadas.

A extrusão vem sendo utilizada pela indústria de alimentos desde a década de 1930, e foi se tornando cada vez mais popular devido às vantagens que apresenta, como controle automatizado, baixo custo, alta produtividade e versatilidade, além disso, trata-se de um processo que envolve altas temperaturas em um curto período

de tempo (HTST). Wójtowicz et al. (2015) afirmaram que o processamento de cereais matinais por extrusão é muito mais barato e prático se comparado aos métodos convencionais, além de permitir a adição de diferentes ingredientes na formulação do produto.

No que diz respeito ao efeito da extrusão sobre o teor e biodisponibilidade de compostos bioativos, Ragaee, Seetharaman e Abdel-Aal (2014) afirmam que os resultados podem ser divergentes, pois trata-se de um processo que envolve ações simultâneas de temperatura, pressão e cisalhamento em diferentes combinações, a depender da matéria-prima utilizada, configurações da extrusora bem como das características do produto final. A afirmativa dos autores vai de encontro com os achados da literatura, onde alguns estudos demonstraram que a extrusão causou redução significativa de compostos polifenólicos totais, ácidos fenólicos, antocianinas e carotenoides (ALTAN; MCCARTHY; MASKAN, 2009; ANTON; FULCHER; ARNITFIELD, 2009; GRELA; JENSEN; JAKOBSEN, 1999), enquanto outros demonstraram aumentos no teor de ácidos fenólicos e fenólicos totais (MORALES, et al., 2015; ZIELINSK; KOZLOWSKA; LEWCZUK, 2001).

O aumento no conteúdo de fenólicos observados nestes estudos pode ser devido a ruptura da porção fenólica conjugada seguido de reações de polimerização e/ou oxidação, bem como a formação de novos compostos fenólicos que não estavam presentes antes do processamento térmico, além das condições mais amenas de temperatura. Já a diminuição ocorre em condições de altas temperaturas e baixa umidade, conforme demonstrado por Sharman et al. (2012) em um estudo com cevada extrudada o teor de fenólicos foi maior nos extrudados submetidos a baixa temperaturas e alta umidade.

3.3 Antocianinas

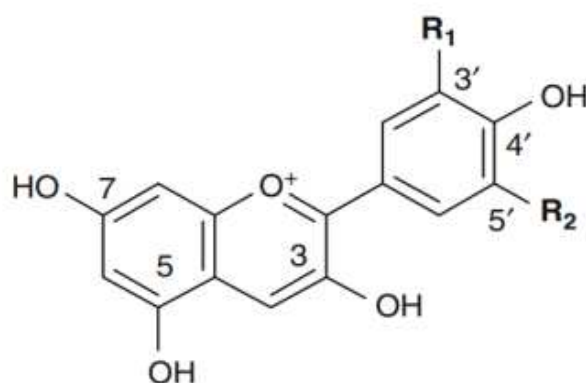
As antocianinas são compostos fenólicos que pertencem ao subgrupo dos flavonoides, e estão entre os pigmentos vegetais mais importantes (ANDERSEN; JORDHEIM, 2006; BROUILLARD, 1982). O termo que tem origem grega (*anthos* = flores e *kianos* = azul) foi utilizado pela primeira vez em 1835 por Marquat para denominar os pigmentos azuis presentes nas flores (MARKAKIS, 1974). Hoje sabe-se que são pigmentos hidrossolúveis presentes em todas as partes das plantas (BROUILLARD, 1982) e que são responsáveis por diversas cores nos tecidos vegetais

como laranja, vermelho, rosa, azul e roxo (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009; ANDERSEN; JORDHEIM, 2006).

Esta classe de compostos vem sendo amplamente estudada e há décadas desperta interesse de pesquisadores ao redor do mundo devido à aplicação na indústria alimentícia como substituinte de corantes sintéticos, principalmente os vermelhos, mas também devido às atividades biológicas que desempenham no organismo (GIUSTI; JING, 2008; MERCADANTE; BOBBIO, 2008).

As antocianinas estão presentes na alimentação humana, sendo encontradas em algumas frutas, vegetais, cereais e raízes, e seu consumo tem sido associado a vários efeitos benéficos para saúde, como efeito anti-inflamatório, antidiabético, redução de risco de desenvolvimento de doenças cardiovasculares e neurodegenerativas, efeito antiobesogênico e anticarcinogênico (BATISTA, et al., 2020; BATISTA, et al., 2018; CELLI; TAN; SELIG, 2018; HE; GIUSTI, 2010).

Batista et al. (2018) demonstraram que o consumo de antocianinas presentes na casca de jabuticaba, resultou na melhora do perfil lipídico de animais alimentados com dieta hiperlipídica, e na redução o teor de gordura no fígado, bem como preveniu o ganho de peso corporal, através da modulação do processo inflamatório. Batista et al. (2020) associaram o consumo de antocianinas na fase adulta com a melhora da função cognitiva e prevenção contra o desenvolvimento de marcadores da doença de Alzheimer em indivíduos com ingestão de dietas ricas em gorduras.



ANTOCIANIDINAS	ABREVIÇÃO	R1	R2
Pelargonidina	(Pg)	H	H
Cianidina	(Cy)	OH	H
Delfinidina	(Dp)	OH	OH
Peonidina	(Pn)	OCH ₃	H
Petunidina	(Pt)	OH	OCH ₃
Malvidina	(Mv)	OCH ₃	OCH ₃

Figura 4. Estrutura básica das antocianidinas e padrão de substituição das seis antocianidinas mais comuns na natureza.

(DE PASCUAL-TERESA; SANCHEZBALLESTA; GARCIA-VIGUERA, 2013).

Na natureza existe uma grande variedade de antocianinas, mais de 700 já foram isoladas e identificadas em extratos de plantas (GIUSTI;JING, 2008), sendo que a maioria é derivada de seis antocianidinas mais comumente encontradas: cianidina, delfinidina, pelargonidina, peonidina, petunidina e malvidina (Figura 4) (HE; GIUSTI, 2010; ANDERSEN; JORDHEIM, 2006). Raramente as antocianidinas são encontradas livres na natureza, em geral, ocorrem glicosiladas com açúcares (antocianinas), o que aumenta a sua solubilidade e estabilidade (HE; GIUSTI, 2010; BROUILLARD, 1982). A glicosilação ocorre em geral nas posições 3, 5 e 7, no entanto, podem ocorrer glicosilações nas posições 3", 4" e 5" (BROUILLARD, 1982). Os açúcares mais comumente encontrados ligados à estrutura básica das antocianinas são monossacarídeos como glucose, ramnose, galactose, xilose e arabinose, ou di- e trissacarídeos formados a partir destes monossacarídeos (ANDERSEN; JORDHEIM, 2006; MAZZA; MINIATI, 1993).

De acordo com Andersen e Jordheim (2006), mais de 65% das antocianinas já identificadas são aciladas, sendo que a diversidade deste grupo de compostos pode ainda ser atribuída à natureza, número e posição do grupo acil. Em

geral, as moléculas de açúcares são aciladas pelos ácidos cinâmicos (cumárico, cafeico, ferúlico ou sinápico) ou alifáticos (hidroxibenzóico, malônico, oxálico, succínico ou acético) (ANDERSEN; JORDHEIM, 2006; MAZZA; MINIATI, 1993; BROUILLARD, 1982).

As principais diferenças entre as antocianinas são em relação ao número e grau de metilação das hidroxilas na antocianidina, a natureza, o número e a posição de açúcares ligados à sua estrutura e a natureza e número de ácidos alifáticos ou aromáticos ligados à molécula de açúcar (KONG et al., 2003; MAZZA; MINIATI, 1993).

A cor e a estabilidade das antocianinas dependem de sua estrutura química (MERCADANTE; BOBBIO, 2008; LOPES et al., 2007). Os fatores que afetam a cor e a estabilidade destes compostos são pH, temperatura, presença de oxigênio, ácido ascórbico, metais e dióxido de enxofre (MERCADANTE; BOBBIO, 2008; MAZZA; MINIATI, 1993).

A influência do pH na estabilidade de antocianinas é explicada pela sua natureza iônica (KHOO et al., 2017). Em meio aquoso, existem quatro formas (Figura 5) de antocianinas em equilíbrio: cátion flavilium (AH^+), anidrobases quinoidais (A), pseudobase carbinol ou hemiacetais (B) e chalconas (C), demonstradas na figura 5. (CELLI; TAN; SELIG, 2018; CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009; MAZZA; MINIATI, 1993; BROUILLARD, 1982).

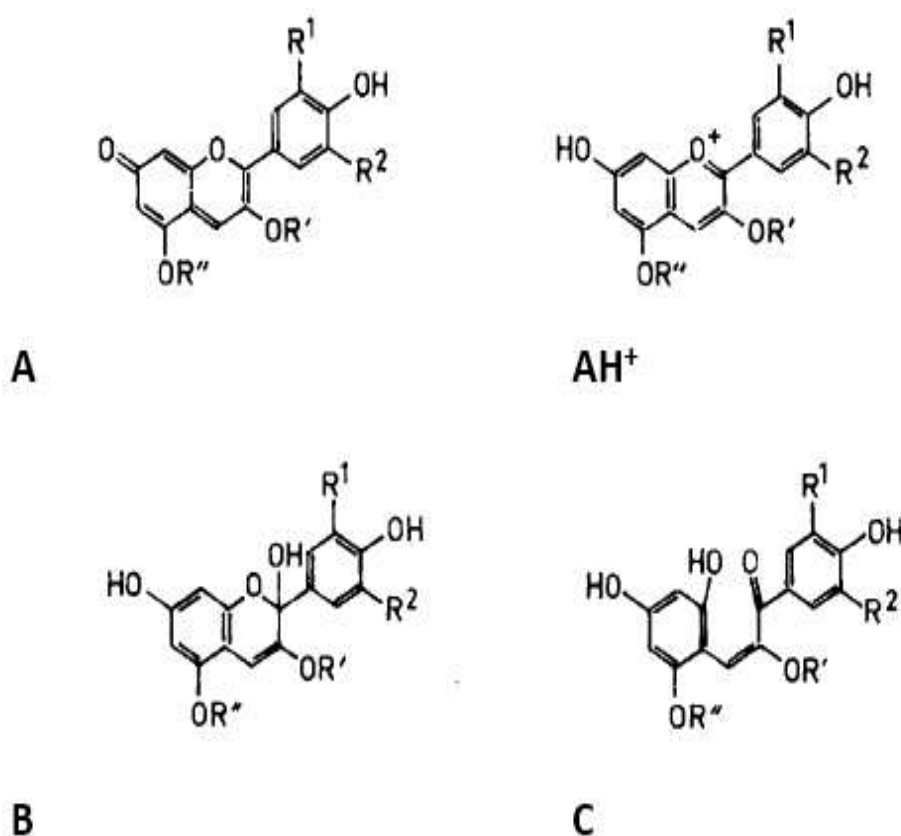


Figura 5. Quatro estruturas de antocianinas presentes em meio aquoso em pH ácido (bases quinonoidais (A), cátion flavilium (AH⁺), hemiacetais (B) e chalconas (C). (BROUILLARD, 1982).

De modo geral, em condições muito ácidas (pH 1-3) há predomínio do cátion flavilium, que apresenta uma coloração vermelha ou laranja e é a forma mais estável das antocianinas. À medida que o pH do meio aumenta, esse cátion pode ser convertido em bases por desprotonação de um dos três grupos OH fenólicos mais ácidos, dando origem às anidrobases quinoidais ou ainda pode ocorrer a hidratação do cátion flavilium, originando um composto incolor, a pseudobase carbinol, que em meio básico pode originar a *cis*-chalcona, através da ruptura do anel perílio. Entre os pH 6 e 8, pode ocorrer uma desprotonação adicional das anidrobases quinoidais originando sua forma ionizada (A⁻) como demonstrado na figura 6. (CELLI; TAN; SELIG, 2018; TROUILLAS et al., 2016; MERCADANTE; BOBBIO, 2008; FOSSEN; CABRITA, ANDERSEN, 1998).

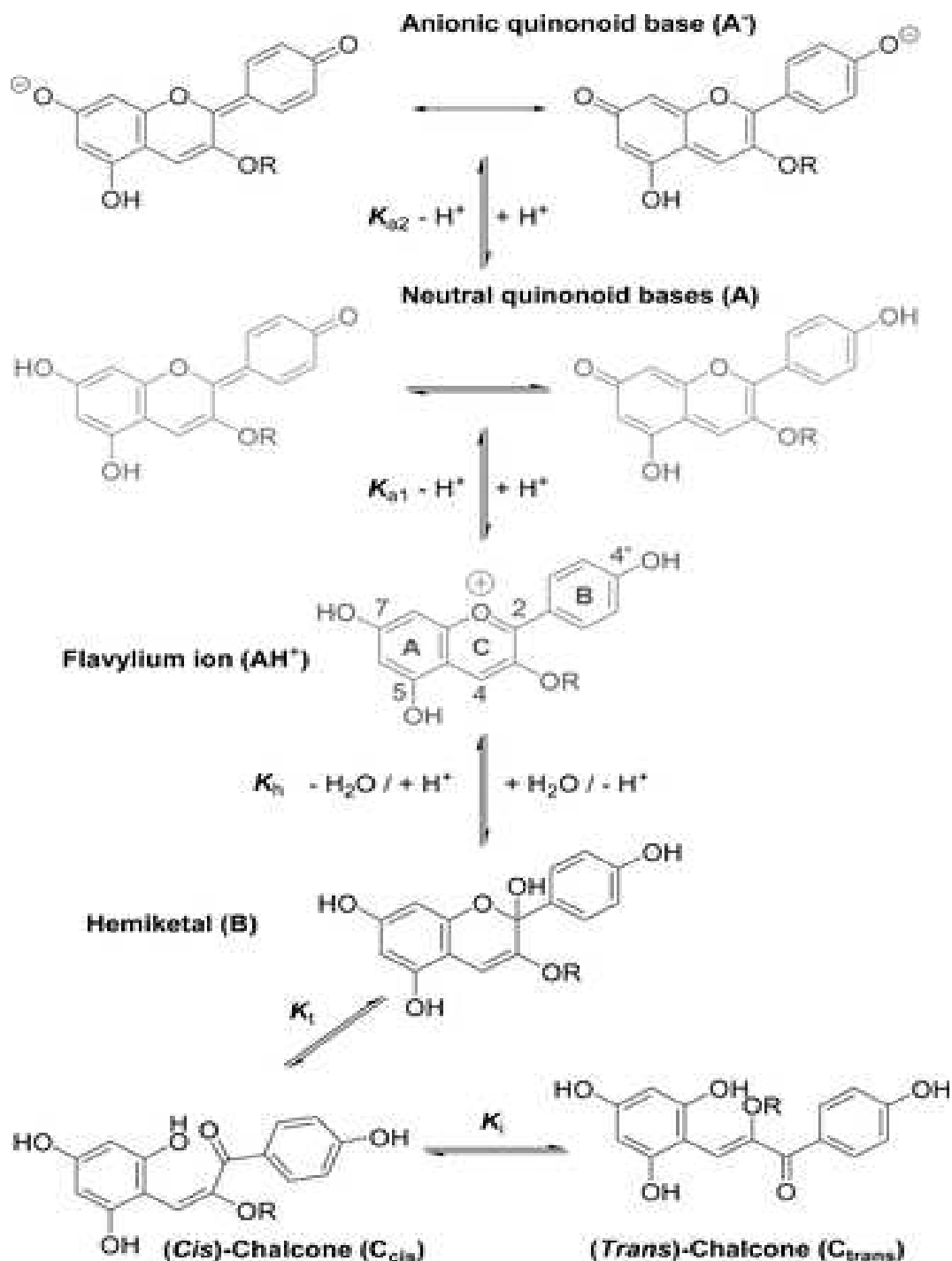


Figura 6. Alterações estruturais das antocianinas em decorrência do pH.
(TROUILLAS et al., 2016).

A copigmentação é outro fator que afeta a estabilidade das antocianinas, compostos como aminoácidos, polissacarídeos, ácidos orgânicos, flavonoides ou outra antocianina, chamados de copigmentos, ao interagir com as antocianinas promovem um aumento na intensidade da cor e um deslocamento no comprimento de

absorção. (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009; LOPES et al., 2007; MAZZA; MINIATI, 1993).

A interação entre antocianinas e copigmentos pode acontecer das seguintes maneiras: auto associação ou copigmentação intramolecular, quando o copigmento se trata de outra antocianina; complexação metálica em casos de associação com um metal; copigmentação intermolecular, quando os copigmentos apresentam pares de elétrons livres, e a última forma é a copigmentação onde ocorre mais de uma interação ao mesmo tempo (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009).

A copigmentação melhora a estabilidade das antocianinas através da proteção do cátion flavilium. Os copigmentos, que são compostos ricos em elétrons π , ao se associarem com as antocianinas impedem a hidratação do cátion flavilium (WEBER; BOCH; SCHIEBER, 2017; CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009).

Diferentemente dos copigmentos, que quando associados às antocianinas melhoram sua estabilidade, o ácido ascórbico quando interage com estes pigmentos promove sua degradação (MERCADANTE; BOBBIO, 2008).

3.3.1 Estabilidade de antocianinas ao processamento térmico

O tratamento térmico é um dos métodos mais utilizados para conservação dos alimentos, além de prolongar a vida de prateleira, garante a segurança dos alimentos e permite o desenvolvimento de novos produtos (PATRAS et al., 2010). Em geral, a temperatura empregada varia de 50 a 180 °C, dependendo das características da matriz e do produto final desejado, no entanto, apesar de suas vantagens, os processamentos térmicos podem afetar as características sensoriais e nutricionais dos alimentos, afetando a aceitação do consumidor (PATRAS et al., 2010).

As antocianinas são compostos de interesse para a indústria de alimentos devido a sua coloração e aos possíveis benefícios à saúde, no entanto quando isoladas, são muito instáveis e facilmente degradadas (GIUSTI; WROSTALD; 2003), no entanto, os mecanismos de degradação térmica das antocianinas ainda não estão totalmente elucidados (SADILOVA; STITZING; CARLE, 2006; PATRAS et al., 2010). Oancea (2021), afirma que o conhecimento destes mecanismos é necessário para um melhor aproveitamento das suas propriedades funcionais e sensoriais durante o processamento térmico em matrizes ricas em antocianinas, por isso, o assunto tem sido extensivamente estudado.

Os efeitos de diferentes tratamentos térmicos sobre o teor de antocianinas em alimentos ricos em tais compostos estão resumidos na Tabela 3.

Tabela 3. Efeitos de diferentes tratamentos térmicos sobre o teor de antocianinas.

Matriz	Condições do processamento térmico	Efeito sobre as antocianinas	Referências
Mirtilos	Branqueamento: 100 °C por 2 min Despectinização: 43 °C + Pasteurização 90 °C por 1 min	Branqueamento não afetou significativamente o TAC; ↓ 68% nos demais processos.	(SKREDE; WROLSTAD; DURST, 2000)
Morango Cenoura Preta	Aquecimento a 95 °C por 1, 3, 5 ou 7 min	Morango: ↓18,6 a 63,2% Cenoura preta: ↓12,5 a 68,25%	(SADILOVA; STINTIGING; CARLE, 2006)
Amora	Aquecimento a 95 °C por 3 min + Pasteurização 90 °C por 1 min	↓ 65% TAC	(HAGER; HOWARD; PRIOR 2008)
Mirtilos	Branqueamento a vapor: a 95 °C por 3 min + Despectinização: 40 °C por 60 min + Clarificação + Pasteurização: 90 °C	Branqueamento não afetou significativamente TAC. ↓ 28% a 59% nos demais processos	(BROWNMILLE; HOWARD; PRIOR, 2008)
Suco de Mirtilo	Aquecimento: 70 °C a 121 °C	↓ 50% quando submetida as seguintes condições de tempo e temperatura: 80 °C – 180 min 90 °C – 115 min 100 °C – 40 min 110 °C – 15 min 115 °C – 10 min	(BUCKOW et al., 2010)

Batata pigmentada	Fervura: 15 min Micro-ondas: 10 min – 700 w Forno: 180 45 min	↑ 3,79 a 2,94 vezes no TAC quando comparado com a batata crua.	(LACHAMAN et al., 2012)
Cenoura Preta Repolho roxo Casca de uva	Aquecimento: 70 °C, 80 °C e 90 °C	70 °C: ↓2,57% a 11,82% 80 °C: ↓5,04% a 12,36% 90 °C: ↓26,09% a 49,79%	(EKICI et al., 2013)
Batata roxa	Fervura: 25 min Vapor: 35 min Forno: 200 por 60 min Micro-ondas: 5 min	Fervura, vapor e micro-ondas: ↑ TAC; Forno: não afetou significativamente TAC.	(LEMONS; ALIYU; HUNGERFORD 2015)
Uvas Italia e Juçara	Aquecimento: a 50 °C e 90 °C	↓ seguiu cinética de 1ª ordem; Degradação mais rápida nas uvas Juçara	(PERON; FRANGA; ANTELO, 2017)
Morango	Banho maria: 95 °C por 8 min + Pasteurização: 95 °C por 1 min	↓ 25% TAC	(TERIBIA et al., 2021)
Casca de berinjela	Aquecimento: 80 °C a 130 °C	80°C: ↓ 20% após 30 min 130°C: ↓ 59% após 30 min.	(LAZAR et al., 2021)

TAC: teor de antocianinas totais.

Patras et al. (2010) afirmam que a degradação térmica das antocianinas é um processo bastante complexo, por isso, cada caso deve ser avaliado até que se chegue a um consenso. Em geral, o processamento térmico parece ter impacto negativo sobre o teor de antocianinas, com perda de conteúdo variando de 2,57 a 68%, conforme demonstrado na Tabela 3. No entanto, Lemos, Aliyu e Hungerford (2015) e Lachaman et al. (2012) encontraram resultados diferentes da maioria dos autores, eles demonstraram que houve um aumento no teor de antocianinas presentes em batatas pigmentadas submetidas a diferentes métodos de cocção. De acordo com estes autores, o aumento de antocianinas nas batatas após a cocção pode ser atribuído às alterações que ocorreram na matriz durante o processamento.

Além das características da matriz, as diferenças observadas na estabilidade das antocianinas ao tratamento térmico podem ser atribuídas a outros fatores como à estrutura química e concentração das antocianinas presentes e condições do processamento, fatores estes que podem levar a uma variedade de reações durante o tratamento térmico (PATRAS et al., 2010).

De acordo com Mercadante e Bobbio (2008), a degradação térmica das antocianinas é uma reação de primeira ordem. Patras et al. (2010) afirmam que degradação de antocianinas pode ocorrer por três vias: polimerização, clivagem e derivatização e que a compreensão destes mecanismos é fundamental para melhorar as características dos produtos finais.

Markaris, Livingston e Fellers (1957) e Brouillard (1982) sugeriram a ruptura do anel perilo com consequente formação de chalcona como sendo uma das etapas do processo de degradação térmica das antocianinas. Por outro lado, Adams e Woodman (1973) citam a hidrólise da ligação do açúcar como uma etapa anterior à abertura do anel, o que foi confirmado por Das, Goud e Das (2020) em um estudo com extrato de farelo de arroz roxo. Estes autores relatam que durante o tratamento térmico, a modificação da estrutura química de cianidina-3-glucosídeo e peonidina-3-glucosídeo está diretamente relacionada com as condições de aquecimento, sendo que inicialmente o aquecimento no meio aquoso resulta em hidrólise da glicose, e o tratamento térmico adicional, na ruptura do anel.

Ekici et al. (2014) avaliaram a estabilidade térmica das antocianinas presentes no repolho roxo, cenoura preta e casca de uva *Okuzgozu* e observaram que as antocianinas presentes no repolho roxo apresentavam maior estabilidade dentre estes três alimentos considerando as mesmas condições de pH e temperatura. Estes achados são explicados devido a composição de antocianinas presentes neste alimento, os autores deste estudo chegaram à conclusão que as antocianinas aciladas presentes em maiores concentrações no repolho roxo são mais resistentes do que as antocianinas não aciladas. Fossen, Cabrita e Andersen (1998), conduziram um estudo com arroz natural e batata azuis para investigar o papel da composição das antocianinas na estabilidade destes compostos, o estudo levou em consideração a cor e a estabilidade em função do pH, e os autores concluíram que em meios ácidos, a cianidina-3-glucosídeo apresentou alta estabilidade, assim como as antocianinas aciladas. Em pH mais elevado, as antocianinas aciladas apresentaram estabilidade maior do que a cianidina-3-glucosídeo.

Sadilova, Carle e Stintzing (2007; 2006) explicam nos seus estudos essa relação entre a estrutura das antocianinas e a estabilidade. A metoxilação aumenta a estabilidade, enquanto o aumento do número de grupos hidroxila não afeta a estabilidade. Outro fator que contribui positivamente para a estabilidade é a glicosilação. Já a explicação para as antocianinas aciladas apresentarem uma melhor estabilidade é que nas fases iniciais da degradação ocorre a formação de compostos intermediários que são coloridos. Outro dado importante relatado pelos autores é a diferença na via inicial de degradação em função do pH, em pH 1 o primeiro passo da degradação térmica é a deglicolisação, já em pH 3,5 é a abertura do anel perílio.

Estudos sobre a degradação térmica de antocianinas também foram realizados com milhos pigmentados submetidos ao processo de extrusão e os resultados estão resumidos na tabela 4.

Tabela 4. Efeitos do processamento térmico sobre milhos pigmentados.

Milho	Composição (mg/kg em base seca)	Condições do processo	Efeito sobre as antocianinas	Referência
Azul Mexicano	TAC: 620,9 C3G: 167,1	Extrusão: moagem em moinho de seis lâminas + mistura 0.3% p/p Ca(OH) ₂ + adição de água para atingir diferentes níveis de umidade (4 a 20,5%). Velocidade da rosca: 120 rpm. Temperatura: 60 °C - 140°C.	↓ TAC 61,5% a 82,2% ↑ C3G 11,3% a 140 °C e 16,5% umidade ↓ nos demais	(ESCALANTE-ABUNTO et al., 2013)
Azul Mexicano	TAC: 374	Moagem + mistura da farinha com amido de milho (65:35) e emulsificante (monoglicerídeos). Extrusão Velocidade da rosca: 80 rpm; umidade: 19,93% -	↓ TAC 70% – 85%	(CAMACHO-HERNANDEZ et al., 2014)

		34,07% Temperatura: 98,79 °C - 135°C		
Azul Mexicano	TAC: 275,2	Extrusão: moagem em liquidificador (partículas 0,074 mm) + mistura: 0,21 Ca(OH) ₂ /100 g de milho. Velocidade da rosca: 240 rpm. Temperatura: 85 °C a 100 °C Tortilhas: 270 °C por 45 s		(AGUAYO-ROJAS et al., 2012)
		↓ TAC 53,6		
Azul Mexicano	TAC: 306,9	Nixtamalização: 5,4 g de Ca(OH) ₂ /L de água a 85°C + Secagem: 55 °C por 12 h Extrusão: moagem em liquidificador (partículas 0,074 mm) + mistura: 0,21 Ca(OH) ₂ /100 g de milho. Velocidade da rosca: 240 rpm. Temperatura: 85 °C a 100 °C Tortilhas: 270 °C por 45 s		(MORA-ROCHIN et al., 2010)
		↓ TAC 55% a 57%		
TAC: teor de antocianinas totais; C3G: cianidina-3-glucosídeo.				

A extrusão é uma técnica de processamento que expõe o alimento a altas temperaturas, cisalhamento e pressão, o que pode afetar a microestrutura, as características químicas e a forma macroscópica de um produto. Dependendo das características da matriz e do produto final desejado, as temperaturas empregadas podem ser altas o suficiente para causar alterações no conteúdo de fenólicos, como as antocianinas, bem como para gelatinizar o amido, desnaturar a proteína e formar complexos entre os compostos presentes na matriz (SINGH; GALMLATH; WAKELING, 2007). Em todos os estudos apresentados na tabela 4 houve redução significativas, superiores a 50% no teor de antocianinas totais. As antocianinas do milho estão localizadas principalmente na aleurona e no pericarpo, o efeito

combinado do pH alcalino, utilizado no processo de nixtamalização, e de altas temperaturas ocasiona alterações na matriz com consequente degradação de antocianinas, além disso, Fossen, Cabrita e Andersen (1998), demonstraram que a cianidina-3-glucosídeo, principal antocianina encontrada no milho azul perde estabilidade quando o pH é superior a 5.

O efeito isolado da extrusão sobre fitoquímicos foi avaliado por Ti et al. (2015) em um estudo com arroz preto e suas frações moído e polido, os autores observaram que o teor de antocianina total aumentou significativamente no farelo de arroz preto e diminuiu significativamente no arroz polido e integral. Os autores associaram o aumento no teor de antocianinas nos extrudados de farelo de arroz preto com à ruptura das paredes celulares das plantas, o que resultou em melhor extratibilidade.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Reagentes e padrões

Os padrões de cianidina-3-*O*-glicosídeo, peonidina-3-*O*-glicosídeo, pelagordina-3-*O*-glicosídeo e malvidina-3-*O*-glicosídeo foram adquiridos da Extrasynthèse (Genay, França).

Metanol e HCl foram adquiridos da Synth, (Diadema, São Paulo) e água ultrapura obtida utilizando o sistema Milli Q (Merck Millipore, Bedford, Massachusetts). Os reagentes grau HPLC foram adquiridos da J.T Baker (Phillipsburg, Nova Jersey).

4.2 Amostras

Neste trabalho foram utilizadas amostras cedidas pela Profa. Dra. Maria Teresa Pedrosa Silva Clerici responsável pelo Laboratório de Cereais, Raízes e Tubérculos do Departamento de Ciência de Alimentos e Nutrição (DECAN) da Universidade Estadual de Campinas, amostras estas que foram preparadas pela aluna Rebeca Salvador-Reyes.

4.2.1 Matéria-prima

Foram utilizados milho roxo e milho amarelo. Os grãos de milho roxo foram importados inteiros de Chimbote, Peru. A redução destes grãos para obtenção da farinha (>250 µm) foi realizada em moinho de martelos no DECAN, após a obtenção da farinha, a mesma foi armazenada em sacos plásticos lacrados e armazenados a 4°C até a utilização. Já o milho amarelo foi adquirido moído no mercado central de Campinas, Brasil. (SALVADOR-REYS, 2019).

4.2.2 Cereal matinal

As matérias-primas foram processadas através da extrusão, no DECAN, para a produção de cereais matinais. Os cereais foram formulados com diferentes concentrações de farinha integral de milho roxo (25%, 50%, 75% e 100%) complementada com farinha milho amarelo comercial degerminado. Para este estudo, foram utilizados os extrusados produzidos com nas seguintes concentrações de: 100% milho roxo e a farinha de milho mista. Na formulação dos cereais matinais foi utilizado apenas as farinhas de milho roxo e amarelo e água destilada.

4.2.3 Processo de extrusão

Foi utilizada uma extrusora de parafuso duplo (ZSK 30 – Werner & Pfleiderer Corp (Ramsey, EUA), e os parâmetros do processo foram: Temperatura da zona: T1: 70 °C, T2: 100 °C, T3: 130 °C, T4: 150 °C; Velocidade de rotação de 210 rpm. Após o processo de extrusão ser concluído, o produto foi levado a um forno aquecido a 75 °C até que atingisse a umidade de 3 a 4% e em seguida foi cortado manualmente em peças de 1 cm. As amostras homogeneizadas foram embaladas a vácuo em sacos metálicos em porções de 50 g e armazenadas a - 5 °C em freezer doméstico, onde permaneceram até o momento das análises (SALVADOR-REYS, 2019).

A composição química do milho roxo encontra-se na tabela 1.

4.3 Determinação de antocianinas

4.3.1 Extração de antocianinas

A extração de antocianinas foi realizada segundo adaptação do método proposto por (FARIA; MARQUES, MERCADANTE, 2011).

Inicialmente foi realizada uma etapa para redução das partículas da farinha ou do extrusado moído com o objetivo de otimizar a extração das antocianinas. Resumidamente, as antocianinas foram extraídas exaustivamente utilizando como solvente metanol com 1% de HCl. A amostra foi deixada em contato com o solvente por 10 min, na sequência foi levada ao Turrax para agitação por 15 min. Após término da agitação, o líquido foi filtrado à vácuo. Por fim, os extratos foram concentrados em um rotaevaporador ($T < 35^{\circ}\text{C}$) e armazenados a -5 °C até análise (FARIA; MARQUES, MERCADANTE, 2011). Todos os procedimentos de extração foram realizados em triplicata.

4.3.2 Identificação e quantificação de antocianinas por HPLC-DAD

As antocianinas foram separadas e identificadas individualmente pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência. As análises foram realizadas em um cromatógrafo líquido (1200 Series, Agilent, Santa Clara, Califórnia. EUA), equipado com detector de arranjo de diodos. Os dados foram processados através do software ChemStation.

As antocianinas foram separadas numa coluna C₁₈ (Zorbax, 5 μ , 4,6 mm x 250 mm) (Agilent, Santa Clara, EUA) utilizando como fase móvel um gradiente linear de água/metanol ambos com 5% (v/v) de ácido fórmico, passando de 90:10 para 60:40 em 20 min e de para 20:80 em 15 min, esta proporção foi mantida por 5 min (FARIA; MARQUES, MERCADANTE, 2011). Os cromatogramas foram processados no comprimento de onda de 520 nm.

As antocianinas foram identificadas com base na ordem de eluição em coluna C₁₈ e comparadas a padrões analisados nas mesmas condições das amostras e com dados da literatura.

A quantificação foi realizada por HPLC-DAD usando curva analítica construída com padrão de cianidina 3-glicosídeo.

4.4 Análise estatística

Todas as análises foram realizadas em duplicata. Os resultados foram relatados como média $\pm$ desvio padrão e os dados foram avaliados por análise de variância (ANOVA) e as médias comparadas pelo teste de *Tukey* (nível de significância de 5 %), utilizando o programa SISVAR, versão 5.6 da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A composição de antocianinas da farinha e do extrusado de milho roxo foi determinada por HPLC-DAD conforme descrito por Faria, Marques e Mercadante (2011). O perfil cromatográfico (Figura 7) revelou a presença de seis compostos que foram identificados como: catequina-(4,8)-cianidina-3,5-diglucosídeo (Figura 8A), cianidina 3-glucosídeo (Figura 8B), peonidina-3-glucosídeo (Figura 8C) e cianidina-3-(6"-malonilglucosídeo) (Figura 8D).

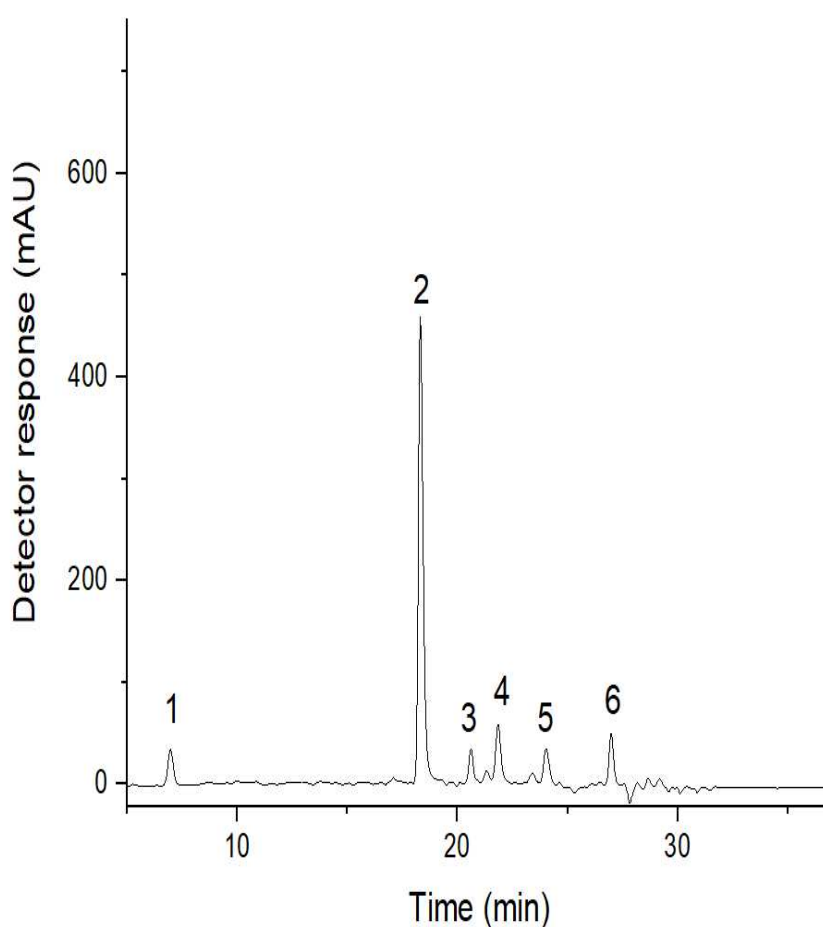


Figura 7. Cromatograma processado a 520 nm, obtido por HPLC-DAD, do extrato de antocianinas de milho roxo. Picos numerados segundo identificação na Tabela 5. Compostos: (1) catequina-(4,8)-cianidina-3,5-diglucosídeo, (2) Cianidina 3-glucosídeo, (3) Peonidina-3-glucosídeo, (4) Cianidina-3-(6"-malonilglucosídeo, (5) e (6) não identificados.

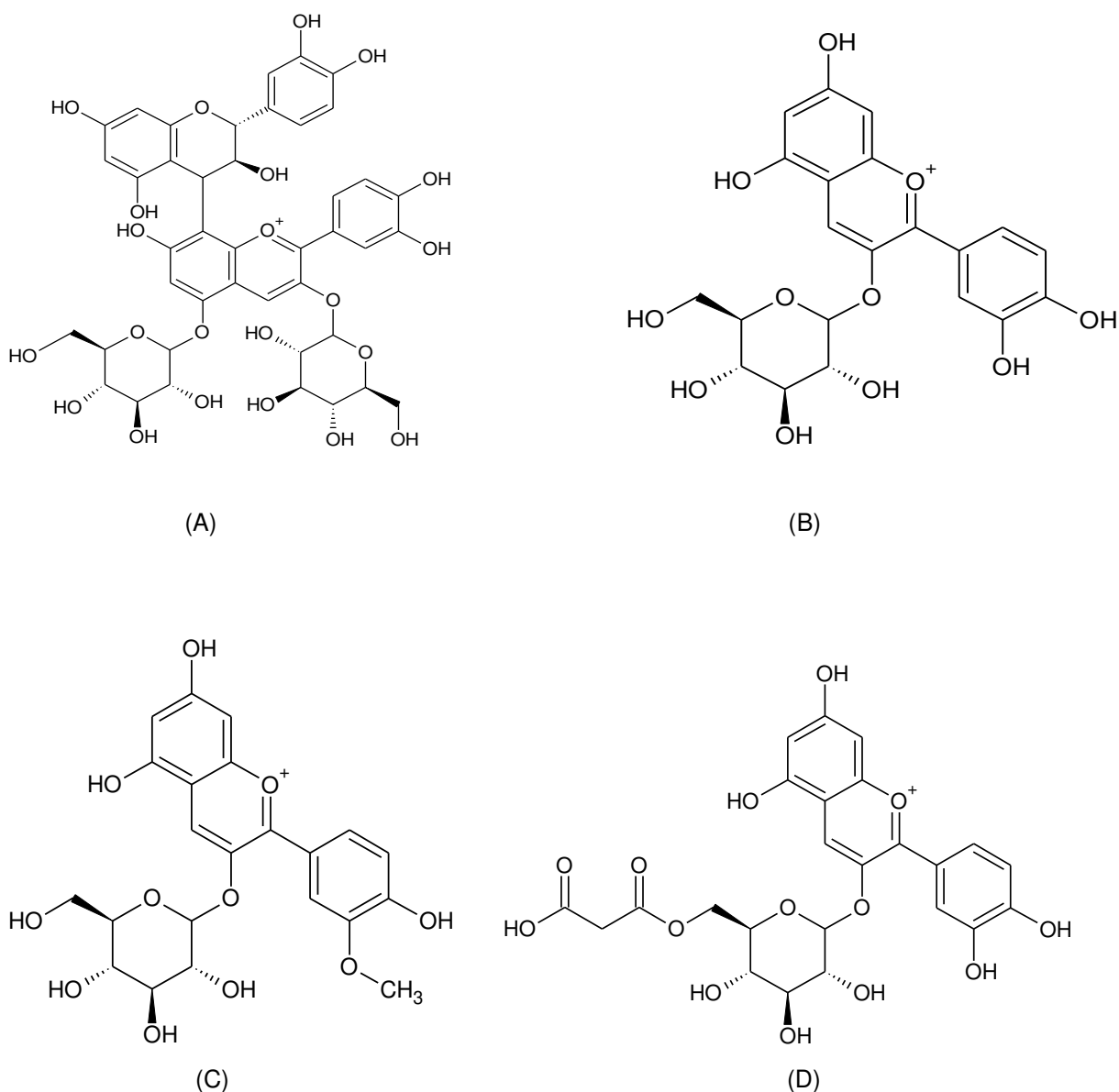


Figura 8. Estrutura química das antocianinas encontradas nas farinhas de milho roxo.

O pico 2 foi identificado com base no padrão disponível, já os picos 1,3 e 4 foram identificados com base em dados relatados na literatura, a confirmação da identidade será realizada posteriormente por espectrometria de massas, assim como a identificação dos picos 5 e 6. Os dados de HPLC de antocianinas detectadas na farinha de milho em farinha de milho roxo e farinha de milho mista de milho roxo encontram-se descritos na tabela 5.

Tabela 5. Dados de HPLC de antocianinas detectadas na farinha de milho em farinha de milho roxo e farinha de milho mista.

Pico ^a	Tempo de retenção ^b (min)	Composto
1	6,98 - 7,14	Catequina-(4,8)-cianidina-3,5-diglucosideo ^c
2	18,30 - 18,35	Cianidina 3-glucosideo
3	20,60 - 20,61	Peonidina-3-glucosideo ^c
4	21,82 - 21,83	Cianidina-3-(6"-malonilglucosideo ^c
5	23,98 - 24,01	n.i.
6	26,93 - 26,98	n.i.

^a Picos numerados de acordo com cromatograma da Figura 7;

^b Intervalo de tempo de retenção em coluna C18 Zorbax (5 µm, 250 mm x 4,6 mm, Agilent, EUA); Gradiente linear de água/MeOH, ambos adicionados de 5%v/v ácido fórmico, de 90:10 a 60:40 em 20 min, então de 20:80 a 15 min, essa proporção foi mantida por 5 min;

^cTentativamente identificado;

n.i. não identificado.

A farinha de milho roxo apresentou um teor de antocianinas totais de 143,83 mg cianidina 3-glucosideo/100 g de amostra (tabela 6). Esse achado está dentro dos parâmetros encontrados na literatura, onde o teor de antocianinas no milho roxo variou de de 89 a 1779 mg/100 g em peso seco (LAO; SIGURDSON; GIUSTI, 2017; COLLISON et al., 2015; CEVALLOS-CASALS; CISNEROS-ZEVALLOS, 2003; LOPEZ-MARTINEZ et al., 2009). Enquanto a farinha mista, o teor de antocianinas totais foi de 117,6 mg cianidina 3-glu/100 g de amostra em pó (tabela 6), aproximadamente 18% menor do que o extrato composto apenas por milho roxo, a redução no teor de antocianinas era esperada, pois, apesar deste estudo não ter avaliado o teor de antocianinas do milho amarelo isolado, há relatos na literatura que demonstram que o conteúdo de antocianinas desta variedade de milho é inferior ao encontrado no milho roxo. Zilic et al. (2012) não detectaram a presença de antocianinas em amostras de milho amarelo, em contraste com os achados de Mora-Rochin et al. (2010) e Lopez-Martinez et al. (2009) que encontraram um teor de antocianinas totais (mg cianidina 3-glu/100 g de amostra em pó) de 0,38 e 70,2 respectivamente.

A concentração de antocianinas é influenciada por muitos fatores, incluindo variedade, fatores ambientais e agrônômicos (PATRAS et al., 2002; DE PASCUAL-TERESA; SANTOS-BUELGA; RIVAS-GONZALO, 2002; GIUSTI; JING, 2008), isso explica os diversos resultados encontrados na literatura. Para provar isso, Jing et al. (2007) analisaram 18 amostras de pó de espiga de milho roxo cultivados sob diferentes condições climáticas e observaram uma alta variação no teor de antocianinas totais de 290 a 1333 mg cianidina 3-glu/100 g de amostra em pó.

As principais antocianinas presentes nas amostras foram a cianidina 3-glucosídeo e sua forma acilada, cianidina-3-(6"-malonilglucosídeo) com concentração que representou cerca de 65% e 10% do teor de antocianinas totais (tabela 6), respectivamente. Esses achados são consistentes com a literatura publicada para milho roxo (SLAVU et al., 2020; MONTILA et al., 2011; LI et al., 2008; ZHAO et al., 2008; GIUSTI; JING, 2008; GONZALEZ-PARAMAS, et al., 2006; JING; GIUSTI, 2005; DE PASCUAL-TERESA; SANTOS-BUELGA; RIVAS-GONZALO, 2002; AOKI; KUZE; KATO, 2002). Além disso, a farinha de milho roxo apresentou também catequina-(4,8)-cianidina 3,5-diglucosídeo (6,82%) e peonidina 3-glucosídeo (6.0%).

A principal antocianina presente na amostra, a cianidina 3-glucosídeo apresentou uma concentração de 94,52 mg/100 g, bem próximo aos 91,6 mg/100 g encontrado por Zhao et al. (2008). Já os resultados para peonidina 3-glucosídeo são contrastantes com os achados por Aoki, Kuze e Kato, (2002) e Zhao et al. (2008), no atual trabalho este foi o composto que apresentou o menor de teor, 8,70 mg/100 g (6%), nos trabalhos dos autores citados, este composto representou em torno de 12% a 17% do teor de antocianinas totais, sendo uma das antocianinas majoritárias presente nas amostras.

Muitos estudos encontraram pelargonidina-3-glucosídeo como uma das antocianinas majoritárias encontradas no milho roxo (SLAVU et al., 2020; MONTILA et al., 2011; LI et al., 2008; JING; GIUSTI, 2007; GONZALEZ-PARAMAS et al., 2006; JING; GIUSTI, 2005; DE PASCUAL-TERESA; SANTOS-BUELGA; RIVAS-GONZALO, 2002; AOKI; KUZE; KATO, 2002). Em contraste com estes achados e em consonância com os resultados de Zhao et al. (2008), a pelargonidina 3-glucosídeo não foi identificada nas amostras do presente estudo. As diferenças observadas na composição de antocianinas presentes no milho roxo podem ser devido às diferentes variedades e condições de cultivo. Jing et al. (2007) demonstraram que as condições climáticas têm um impacto crítico no acúmulo de antocianinas em sabugo de milho roxo.

No atual estudo, como as amostras não foram purificadas, outros compostos responsáveis por afetar a estabilidade das antocianinas poderiam estar presentes, o que foi confirmado pela identificação do composto condensado flavonol-antocianina, catequina-(4,8)-cianidina-3,5-diglucosídeo. Este composto foi relatado em milho roxo pela primeira vez por González-Paramás et al. (2006), e posteriormente foi

identificado em amostras de espiga de milho roxo peruano (LAO; SIGURDSON; GIUSTI, 2017; JING et al., 2007) grãos de milho roxo boliviano (MONTILA et al., 2011).

Na amostra foi identificada também a presença da antocianina acilada, cianidina-3-(6''-malonilglucosideo), condizente com diversos estudos, que também identificaram a presença de antocianinas aciladas e não aciladas no milho roxo (SLAVU et al., 2020; MONTILA et al., 2011; LI et al., 2008; ZHAO et al., 2008; JING; GIUST, 2007; GONZALEZ-PARAMAS et al., 2006; JING; GIUST, 2005; DE PASCUAL-TERESA; SANTOS-BUELGA; RIVAS-GONZALO, 2002; AOKI; KUZE; KATO, 2002). No entanto, a proporção de 10% de antocianinas aciladas encontrada neste estudo ficou abaixo da descrita na literatura, que variou de 35% a 63% (MORENO et al., 2005; AOKI; KUZE; KATO, 2002). A diferença dos achados deste estudo para os encontrados pelos outros autores está no fato da quantidade de cianidina-3-(6''-malonilglucosideo) ter sido inferior ao encontrado por eles e não ter sido identificada a presença das formas aciladas com ácido malônico da peonidina e pelargonidina frequentemente identificadas em amostras de milho roxo.

Os efeitos da extrusão sobre o teor de antocianinas totais e individuais em farinha de milho roxo (F100) e farinha de milho contendo 75% de milho roxo estão apresentados na tabela 6.

Tabela 6. Teor de antocianinas em farinha de milho roxo (F100), farinha de milho mista (F75), extrusado de milho 100% milho roxo (E100P1 e E100P2) e extrusado de milho 75% roxo (E75 P1 e E75 P2).

Composto	Concentração de antocianinas (mg cianidina 3-glu/100 g de amostra em pó)					
	F100	E100 P1	E100 P2	F75	E75 P1	E75 P2
Catequina-(4,8)-cianidina-3,5 diglucosídeo	9,81±0,74a	7,06±0,5b	8,06±0,69b	8,2 ± 0,2 A	4,9±1,4 B	5,3± 0,8 B
Cianidina 3-glucosídeo	94,52±4,64a	72,09±2,49b	74,88±5,10b	77,7±2,1 A	48,5±1,7 B	45,7±4,2 B
Peonidina 3-glucosídeo	8,70±1,11a	6,95±0,44ab	7,59±0,84a	7,5 ±0,7 A	6,3±0,8 AB	5,7±0,6 B
Cianidina-3-(6"-malonilglucosídeo)	14,70±1,25a	12,60±0,22a	14,23±0,84a	13,2±0,7 A	9,0±2,0 B	9,2±0,9 B
n.i.	10,14±3,64a	3,49±0,34b	3,31±0,26b	7,0±0,9 A	n.d.	n.d.
n.i.	10,65±4,23a	n.d.	3,52±0,28b	4,8±0,5 A	n.d.	n.d.
TOTAL	143,83±4,96a	95,82±3,27b	103,68±7,5b	117,6±14,2	63,1±4,1 B	60,2±6,2 B

n.i não identificado

n.d. não detectado

Letras minúsculas representam diferença significativamente diferentes entre farinha e extrusados 100% milho roxo ($p \leq 0,05$); Letras maiúsculas representam diferença significativa entre farinhas e extrusados 75% milho roxo ($p \leq 0,05$).

O processamento térmico de alimentos geralmente envolve temperaturas que variam de 50 °C a 150 °C (PATRAS et al., 2012). A extrusão é uma técnica que envolve a utilização de altas temperaturas em um curto período de tempo (HTST), associados à pressão e cisalhamento. Neste estudo a temperatura variou de 70 °C a 150 °C. O processamento térmico reduziu em torno de 30% o teor de antocianinas totais no extrusado de milho roxo e 47% no extrusado de milho 75% roxo. Não foram encontrados na literatura estudos sobre os efeitos isolados da extrusão sobre o teor de antocianinas no milho roxo, no entanto, os achados do presente estudo são semelhantes a outros dados disponíveis na literatura para outras matrizes, que demonstraram que o processamento por extrusão reduziu significativamente o teor de antocianinas em produtos alimentícios (WHITE; HOWARD; PRIOR, 2010; KHANAL et al., 2009).

White, Howard e Prior (2010) conduziram um estudo com em bagaço de cranberry extrudado e observaram uma redução significativa no teor de antocianinas totais, entre 46% e 64%. Da mesma forma, Khanal et al. (2009) observaram uma redução significativa no teor de antocianinas (33% a 42%) em bagaço de mirtilo extrudado. Os autores destes estudos demonstraram que a estabilidade das antocianinas era dependente das condições do processo em geral e não apenas da temperatura. Khanal et al. (2009) relataram uma redução de 42% no teor de antocianinas totais quando o bagaço de mirtilo foi submetido a 150 °C, neste estudo, quando submetida à mesma temperatura, a farinha de milho roxo apresentou uma redução máxima de 49% no teor destes compostos. Em relação aos efeitos do processamento térmico sobre as antocianinas presentes no milho roxo, Harakotr et al. (2014) encontraram uma diferença significativa entre dois métodos frequentemente utilizados na cocção do milho, a fervura e o vapor. A fervura resultou em uma redução no teor de antocianinas que variou entre 31% e 60%, enquanto o vapor as perdas foram menores, entre 3,5% a 19%. Estes achados demonstram que existem outros fatores, além da temperatura, envolvidos na estabilidade das antocianinas durante o processamento térmico.

A velocidade da rosca, uma das operações envolvidas no processamento por extrusão, é um dos fatores que afeta a estabilidade de antocianinas, pois segundo Khanal, Howard e Prior (2009), está relacionada com o tempo de permanência da matéria-prima dentro da extrusora, os autores afirmaram que um aumento de 100 para 200 rpm na velocidade da rosca foi capaz de minimizar a perda de antocianinas,

devido a uma menor exposição às altas temperaturas. A influência da duração do aquecimento na estabilidade de antocianinas pode ser observada em dois estudos recentes, Slavu et al. (2020) demonstraram que as antocianinas presentes no milho roxo mantiveram-se estáveis até a temperatura de 110 °C durante seis minutos. Em contraste, Lazar et al. (2021) relataram uma redução de 20% no teor de antocianinas totais em cascas de berinjela submetidas ao aquecimento a 80 °C por trinta minutos. No presente estudo não foram avaliadas essas relações.

Além das condições do processo, outros fatores podem influenciar a estabilidade de antocianinas durante o processamento térmico, Oancea (2021) destacou o papel da matriz alimentar, a autora afirmou que o comportamento térmico pode ser diferente devido às características da matriz alimentícia, como confirmado por Menchaca-Armenta et al. (2021). Os autores demonstraram que a cinética de degradação da farinha de milho azul e da tortilha elaborada a base desta foi semelhante, embora a preparação da tortilha tenha utilizado temperaturas superiores (300 °C) às utilizadas no processo de extrusão (110 °C). Eles associaram estes resultados a um possível efeito protetor da matriz, que permitiu fluxo de calor mais lento para o centro da tortilha minimizando a degradação das antocianinas. Os resultados encontrados neste estudo demonstraram que houve diferenças significativas ($p \leq 0,05$) tanto no teor de antocianinas totais quanto individuais entre as duas amostras, conforme demonstrado na tabela 6, o que pode ser associado a uma possível influência da matriz alimentícia.

As diferentes suscetibilidades ao tratamento térmico podem ser atribuídas também às interações entre os componentes da matriz. Hellstrom, Mattila, Karjalainen (2013) conduziram um estudo para avaliar a termoestabilidade das antocianinas presentes em sucos de diferentes frutas silvestres. Os autores observaram que a cianidina 3-glucosídeo se degradou mais rápido no suco de groselha no suco de *chokeberry*. Eles explicaram essa diferença pela interação das antocianinas com outros compostos fenólicos presentes no suco de *chokeberry*, o que pode levar à produção de estruturas mais estáveis.

Há outros relatos na literatura que destacaram os efeitos positivos desse fenômeno denominado copigmentação na estabilidade térmica das antocianinas. Kanha et al. (2019) demonstraram que a degradação térmica de cianidina 3-glucosídeo foi minimizada pela copigmentação do composto com a catequina. Tais resultados são semelhantes aos encontrados por Xu et al. (2012) que investigaram os efeitos da

copigmentação de antocianinas presentes na casca de uva com o flavonoide quercetagina e concluíram que a estabilidade das antocianinas foi positivamente afetada pela interação entre estes compostos e por Zhu et al. (2020) que demonstraram os efeitos positivos da copigmentação de antocianinas presentes em berries chinesas com três ácidos fenólico, ferúlico, sinápico e siríngico. No presente estudo foi identificado a presença do composto catequina-(4,8)-cianidina-3,5-diglucosídeo em proporções superiores aos relatados por outros autores (LAO; GIUSTI, 2016; MONTILA et al., 2011; JING et al., 2007), o que de acordo com os estudos relatados anteriormente poderia indicar uma vantagem na estabilidade térmica dos extratos, no entanto, os resultados encontrados demonstraram que o composto apresentou taxa de degradação similar e em alguns casos até superior as demais antocianinas identificadas nas amostras. Uma possível explicação para os achados deste estudo é dada por Fan et al. (2019) que afirmaram que os resultados da copigmentação podem variar devido às características estruturais e quantidade dos copigmentos, bem como pela influência de outros fatores como pH.

Há relatos que demonstraram que as antocianinas aciladas são mais estáveis do que as não aciladas durante o processamento térmico. Dyrby, Westergard e Stapelfeldt (2001) investigaram a termoestabilidade de diferentes extratos de antocianinas, repolho roxo, groselha, casca de uva e sabugueiro. Os resultados indicaram que o extrato de repolho roxo foi mais estável à degradação térmica do que os demais. Os autores associaram a excelente estabilidade térmica observada no repolho roxo com a composição de antocianinas, a maioria diaciladas. Xie et al. (2022) também observaram melhora na estabilidade térmica da pelargonidina 3-glicosídeo após a acilação com ácidos alifáticos. No estudo atual, foi identificada a presença da antocianina cianidina 3-glucosídeo acilada com o ácido malônico nas duas amostras analisadas, no entanto, o efeito do processamento térmico sobre este composto variou de acordo com a amostra. Nos extrusado de farinha de milho roxo, os resultados encontrados são semelhantes aos da literatura, a acilação apresentou um efeito positivo na estabilidade das antocianinas, a redução da cianidina 3-malonilglucosídeo variou de 3% a 14%, a maior taxa de retenção observada entre as antocianinas individuais. Já no extrusado a base de farinha mista, a taxa de retenção deste composto foi de 69%, semelhante ao observado nas demais antocianinas presentes na amostra, o que reforça a ideia de Fan et al. (2019) da influência de outros fatores nos resultados da copigmentação.

O conteúdo de cianidina 3-glucosídeo foi altamente afetado pelo processo de extrusão. O processamento causou reduções significativas ($p \leq 0,05$) em torno de 39% na farinha de milho mista e 22% na farinha de milho roxo. Resultados semelhantes foram relatados por Hu et al. (2018) que avaliaram a termoestabilidade de antocianinas presentes no arroz preto. Em contraste, Escalante-Abunto et al. (2013) encontraram aumentos significativos no teor de cianidina 3-glucosídeo em produtos de milho azul extrudado. Ti et al. (2015) observaram essa diferença de comportamento da cianidina 3-glucosídeo ao tratamento térmico em seu estudo. O teor do composto reduziu significativamente, em torno de 86% no arroz preto polido e no arroz integral, em contrapartida, aumentou 55% no farelo de arroz preto. Os aumentos observados por esses autores podem ser atribuídos a ruptura das estruturas da matriz, com consequente liberação destes compostos (Ti et al., 2015) ou ainda resultam da degradação de compostos acilados como a cianidina-3-(6"-malonilglucosídeo) presente no milho azul (ESCALANTE-ABUNTO et al., 2013). A redução, de acordo com Ti et al. (2015) pode ser explicada pela degradação e modificação da estrutura química cianidina 3-glucosídeo. As condições do processamento têm forte influência na estabilidade da cianidina 3-glucosídeo (DAS; GOUD; DAS, 2020).

Diferentemente da cianidina 3-glucosídeo, a peonidina 3-glucosídeo presente na farinha de milho roxo não foi significativamente afetada pela extrusão, já na farinha de milho mista observou-se que o processamento causou redução significativa ($p \leq 0,05$), de até 24% no teor de peonidina 3-glucosídeo. Os resultados encontrados no presente estudo contrastam com os obtidos por Das, Goud e Das (2020), eles observaram uma estabilidade maior para a cianidina 3-glucosídeo do que para a peonidina 3-glucosídeo durante o processamento térmico do farelo de arroz preto.

Uma possível explicação para os resultados contrastantes pode ser encontrada no próprio estudo conduzido por estes autores. Segundo eles, como a estrutura química de ambas as antocianinas varia em termos de OCH_3 e o número de hidroxilas, o comportamento de degradação destes compostos também tendem a variar de acordo com as condições do processamento, neste caso foram avaliados diferentes pH e temperaturas. No entanto, outros fatores também podem estar envolvidos, como por exemplo, a matriz alimentícia, que exerce forte influência na termoestabilidade das antocianinas como já demonstrado anteriormente.

6. CONCLUSÕES

O extrato de milho roxo possui alto teor de antocianinas, o que tem chamado a atenção de muitos pesquisadores ao redor do mundo. A farinha de milho roxo apresentou um teor de antocianinas totais de 143,83 mg cianidina 3-glu/100 g enquanto a farinha de milho mista, o teor de antocianinas totais foi de 117,6 mg cianidina 3-glu/100 g de amostra em pó. O perfil cromatográfico das amostras analisadas revelaram a presença de seis compostos, a saber: catequina-(4,8)-cianidina-3,5-diglucosídeo, cianidina 3-glucosídeo, peonidina-3-glucosídeo, cianidina-3-(6"-malonilglucosídeo) e dois outros compostos não identificados.

A extrusão afetou o teor de antocianinas totais nas duas amostras analisadas, os resultados mostraram uma redução de 30% destes compostos na farinha de milho roxo e 44% na farinha de milho mista. Quanto aos efeitos do processamento no perfil de antocianinas, conclui-se que a peonidina-3-glucosídeo e cianidina-3-(6"-malonilglucosídeo) presentes na farinha de milho roxo foram mais estáveis do que quando estavam presentes na farinha de milho mista, indicando que a presença de algum componente presente no milho amarelo afetou negativamente a termoestabilidade destes dois compostos, no entanto, mais estudos são necessários para uma melhor compreensão destas diferenças observadas.

Apesar do impacto da extrusão sobre o teor de antocianinas totais, a taxa de retenção de 65-70% destes compostos faz do milho roxo uma matéria-prima com potencial para ser utilizada no desenvolvimento de produtos alimentícios extrusados mais atrativos, além disso, o conhecimento dos efeitos de outros parâmetros do processo de extrusão sobre o teor de antocianinas presentes no milho roxo pode permitir que a indústria alimentícia adapte às condições do processo e minimize essas perdas durante o processo.

REFERÊNCIAS

ADAMS, J. B.; WOODMAN, J. S. Thermal degradation of anthocyanins with particular reference to the 3-glycosides of cyanidin. The anaerobic degradation of cyanidin-3-rutinoside at 100 °C and pH 3.0 in the presence of sodium sulfite. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 24, n. 7, p. 763-768, 1973.

AGUAYO-ROJAS, J. et al. Phytochemicals and antioxidant capacity of tortillas obtained after lime-cooking extrusion process of whole pigmented mexican maize. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 67, n. 2, p. 178–185, 2012.

AGRODATAPERU. Maiz morado perú exportación 2022 october. Disponível em: <https://www.agrodataperu.com/2022/07/maiz-morado-peru-exportacion-2022-julio.html>. Acesso em: 10 ago 2022.

ALTAN, A.; MCCARTHY, K. L.; MASKAN, M. Effect of extrusion cooking on functional properties and in vitro starch digestibility of barley-based extrudates from fruit and vegetable by-products. **Journal of Food Science**, v.74, n. 2, p. 77-86, 2009.

ANTON, A.; FULCHER, R.G.; ARNTFIELD, S. D. Physical and nutritional impact of fortification of corn starch-based extruded snacks with common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) flour: effects of bean addition and extrusion cooking **Food Chemistry**, v. 113, n. 4, p. 989-996, 2009.

ANDERSEN, Ø. M.; JORDHEIM, M. The Anthocyanins. In: ANDERSEN, Ø. M.; MARKHAM, K. R. (Eds.). **Flavonoids: chemistry, biochemistry and applications**. 1. ed. Londres: Taylor & Francis Group, LLC, 2006. v. 45, p. 1237.

ANUNCIAÇÃO, P. C. et al. Comparing sorghum and wheat whole grain breakfast cereals: Sensorial acceptance and bioactive compound content. **Food Chemistry**, v. 221, p. 984–989, 2017.

AOKI, H.; KUZE, N.; KATO, Y. Anthocyanins isolated from purple corn (*Zea mays* L.).

Foods and Food Ingredients Journal of Japan, v. 199, p. 41–45, 2002.

ARRIBAS, C. et al. The impact of extrusion on the nutritional composition, dietary fiber and in vitro digestibility of gluten-free snacks based on rice, pea and carob flour blends. **Food & Function**. v. 8, p. 3654–3663, 2017.

BATISTA, A. G. et al. Jaboticaba berry peel intake increase short chain fatty acids production and prevent hepatic steatosis in mice fed high-fat diet. **Journal of Functional Foods**, v. 48, p. 266-274.

BATISTA, A. G. et al. *Syzygium malaccense* fruit supplementation protects mice brain against high-fat diet impairment and improves cognitive functions. **Journal of Functional Foods**, v 65, 2020.

BLANDINO, M. et al. Distribution of bioactive compounds in maize fractions obtained in two different types of large scale milling processes. **Journal of Cereal Science**, v. 77, p. 251–258, 2017.

BOMBO, A. J. **Obtenção e caracterização nutricional de snacks de milho (*Zea mays* L.) e linhaça (*Linum usitatissimum* L.)**. 2006. 96 f. Dissertação (Mestrado em Nutrição) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 263, de 22 de setembro de 2005. Aprova o regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos. Brasília, 2005. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2005/rdc0263_22_09_2005.html Acesso em: 15 dez. 2020.

BROUILLARD, R. Chemical structure of anthocyanins. **Anthocyanins As Food Colors**, p. 1–40, 1982.

BROWN, W. L. et al. Origin, adaptation, and types of corn. **National Corn Handbook. Cooperative Extension Service.** Iowa: Iowa State University. NCH10, 1985.

BROWNMILLER, C.; HOWARD, L. R.; PRIOR, R. L. Processing and storage effects on monomeric anthocyanins, percent polymeric color, and antioxidant capacity of processed blueberry products. **Journal of Food Science**, v. 73, n. 5, p. 72-79, 2008.

BUCKOW, R. et al. Pressure and temperature effects on degradation kinetics and storage stability of total anthocyanins in blueberry juice. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 18, p. 10076–10084, 2010.

CALDWELL, E. F.; MCKEEHEN, J. D.; KADAN, R. S. Cereals: Breakfast Cereals. **Encyclopedia of Food Grains**, p. 262–267, 2016.

CAMACHO-HERNÁNDEZ, I. L. et al. Effect of extrusion conditions on physicochemical characteristics and anthocyanin content of blue corn third-generation snacks. **Journal of Food**, v.12, n. 4, p. 320-330, 2014.

CASTAÑEDA-OVANDO, A. et al. Chemical studies of anthocyanins: A review. **Food Chemistry**, v. 113, n. 4, p. 859–871, 2009.

CELLI, G. B.; TAN, C.; SELIG, M. J. Anthocyanidins and anthocyanins. **Reference Module in Food Science**, p. 1–6, 2018.

CERRO-QUINTANA, R. S. **Extração e caracterização do pigmento do sabugo de milho roxo (*Zea mays* L.) e sua aplicação.** 2009. 141 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

CEVALLOS-CASALS, B. A.; CISNEROS-ZEVALLOS, L. Stoichiometric and Kinetic Studies of Phenolic Antioxidants from Andean Purple Corn and Red-Fleshed Sweetpotato. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 11, p. 3313–3319, 2003.

CHIANG, B. Y.; JOHNSON, J. A. Gelatinization of starch in extruded products. **Cereal Chemistry**, v.54, p.436-443, 1977.

COLLISON, A. et al. Influence of genetic background on anthocyanin and copigment composition and behaviour during thermoalkaline processing of maize. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, p. 5528-5538, 2015.

CONAB. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Nova estimativa aponta para uma produção de grãos na safra 2021/22 em 268,2 milhões de toneladas. Brasília: Companhia Nacional de Abastecimento. 2022. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/4494-nova-estimativa-aponta-para-uma-producao-de-graos-na-safra-2021-22-em-268-2-milhoes-de-toneladas>. Acesso em: 15 abr. 2022.

CONAB. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Último levantamento da safra 2020/21 confirma redução na produção de grãos. Brasília: Companhia Nacional de Abastecimento. 2021. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/4234-ultimo-levantamento-da-safra-2020-21-confirma-reducao-na-producao-de-graos>. Acesso em: 15 abr. 2022.

DAS, A. B.; GOUD, V. V.; DAS, C. Degradation kinetics of anthocyanins from purple rice bran and effect of hydrocolloids in stability. **Journal Food Process Engineering**, v 43, p. 1-10, 2020.

DE PASCUAL-TERESA, S.; SANCHEZ-BALLESTA, M. T.; GARCIA-VIGUERA, C. Anthocyanins. **Natural Products**, v. 59, p. 1803-1019, 2013.

DE PASCUAL-TERESA, S.; SANTOS-BUELGA, C.; RIVAS-GONZALO, J. C. LC–MS analysis of anthocyanins from purple corn cob. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 82, p. 1003-1006, 2002.

DYRBY, M.; WESTERGAARD, N.; STAPELFELDT, H. Light and heat sensitivity of

red cabbage extract in soft drink model systems. **Food Chemistry**, v. 72, p. 431-437, 2001.

ECKHOFF, S. R.; PAULSEN, M. R. Maize. In: Henry, R. Kettlewell, P. (Eds.) **Cereal Grain Quality**. Dordrecht: Springer, Netherlands, 1996. P 77-112.

EKICI, L. et al. Effects of temperature, time, and pH on the stability of anthocyanin extracts: prediction of total anthocyanin content using nonlinear models. **Food Analytical Methods**, v. 7, p. 1328–1336, 2014.

ESCALANTE-ABURTO, A. et al. Effect of extrusion processing parameters on anthocyanin content and physicochemical properties of nixtamalized blue corn expanded extrudates. **Journal of Food**, v. 11, n. 1, p. 29–37.

FAN, L. Copigmentation effects of phenolics on color enhancement and stability of blackberry wine residue anthocyanins: Chromaticity, kinetics and structural simulation. **Food Chemistry**, v. 275. P. 299-308, 2019.

FARIA, A. F.; MARQUES, M. C.; MERCADANTE, A. Z. Identification of bioactive compounds from jambolão (*Syzygium cumini*) and antioxidant capacity evaluation in different pH conditions. **Food Chemistry**, v. 126, n. 15, p.1571-1578, 2011.

FOSSEN, T.; CABRITA, L.; ANDERSEN, Ø. M. Colour and stability of pure anthocyanins influenced by pH including the alkaline region. **Food Chemistry**, v. 63, n. 4, p. 435-440, 1998.

GIUSTI, M. M.; JING, P. Analysis of anthocyanins. In **Food Colorants—Chemical and Functional Properties**, ed., C. Socaciu. Boca Raton, FL: CRC Press. 2008. p. 479–506

GIUSTI, M. M.; WROLSTAD, R. E. Acylated anthocyanins from edible sources and their applications in food systems. **Biochemical Engineering Journal**, v. 14, p. 217-225, 2003.

GONÇALVES, R. A. et al. Rendimento e composição química de cultivares de milho em moagem a seco e produção de *grits*. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 27, n. 3, p. 643-650, 2003.

GRELA, E. R.; JENSEN, S. K.; JAKOBSEN, K. Fatty acid composition and content of tocopherols and carotenoids in raw and extruded grass pea (*Lathyrus sativus* L.). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 79, p. 2075–2078, 1999.

GWIRTZ, J. A.; GARCIA-CASAL, M. N. Processing maize flour and corn meal food products. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v 1312, n 1, p. 66-75, 2014.

HAGER, T. J.; HOWARD, L. R.; PRIOR, R. L. Processing and storage effects on monomeric anthocyanins, percent polymeric color, and antioxidant capacity of processed blackberry products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 13, n. 56, p. 689-695, 2008

HARAKOTR, B. et al. Anthocyanin, phenolics and antioxidant activity changes in purple waxy corn as affected by traditional cooking. **Food Chemistry**, v. 164, p. 510-517, 2014.

HE, J.; GIUSTI, M. M. Anthocyanins: natural colorants with health-promoting properties. **Annual Review of Food Science and Technology**, v. 1, n. 1, p. 163–187, 2010.

HELLSTROM, J.; MATTILA, P.; KARJALAINEN, R. Stability of anthocyanins in berry juices stored at different temperatures. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 13 n.1, p. 12-19, 2013.

JING, P.; GIUSTI, M. M. Characterization of anthocyanin-rich waste from purple corncobs (*Zea mays* L.) and its application to color milk. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n.22, p. 8775-8781, 2005.

JING, P. et al. Effects of growing conditions on purple corncob (*Zea mays* L.) Anthocyanins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.55, n. 21, p. 8625–8629, 2007.

JING, P.; GIUSTI, M. M. Effects of extraction conditions on improving the yield and quality of an anthocyanin-rich purple corn (*Zea mays* L.) color extract. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 7, p. 363-368, 2007.

KANHA, N. et al. Copigmentation of cyanidin 3-O-glucoside with phenolics: thermodynamic data and thermal stability. **Food Bioscience**, v. 30, 2019

KEVERS, C. et al. Influence of cultivar, harvest time, storage conditions, and peeling on the antioxidant capacity and phenolic and ascorbic acid contents of apples and pears. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 11, p. 6165–6171, 2011.

KHANAL, R. C. et al. Influence of extrusion processing on procyanidin composition and total anthocyanin contents of blueberry pomace. **Journal of Food Science**, v. 74, n. 2, p. 52-58, 2009.

KHANAL, R. C.; HOWARD, L. R.; PRIOR, R. L. Procyanidin content of grape seed and pomace, and total anthocyanin content of grape pomace as affected by extrusion processing. **Journal of Food Science**, v. 74, n. 6, p. 174-182, 2009.

KHOO, H. E. et al. Anthocyanidins and anthocyanins: colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. **Food & Nutrition Research**, v. 61, n. 1, p. 1361779, 2017.

KONG, J. M. et al. Analysis and biological activities of anthocyanins. **Phytochemistry**, v. 64, n. 5, p. 923–933, 2003.

LACHMAN, J. et al. Impact of selected factors – Cultivar, storage, cooking and baking

on the content of anthocyanins in coloured – flesh potatoes. **Food Chemistry**, v. 133, n. 4, p. 1107-1116, 2012.

LAO, F.; GIUSTI, M. M. Quantification of purple corn (*Zea mays* L.) anthocyanins using spectrophotometric and HPLC approaches: method comparison and correlation. **Food Analytical Methods**, v.9, 1367-1380, 2016.

LAO, F.; SIGURDSON, G. T.; GIUSTI, M. M. Health benefits of purple corn (*Zea mays* L.) phenolic compounds. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 16, n. 2, p. 234–246, 2017.

LAZĂR, N. N. C. et al. Eggplant peels as a valuable source of anthocyanins: extraction, thermal stability and biological activities. **Plants (Basel)**, v.18, n. 10, 2021.

LEMOS, M. A.; ALIYU, M. M.; HUBGERFORD, G. Influence of cooking on the levels of bioactive compounds in purple majesty potato observed via chemical and spectroscopic means. **Food Chemistry**, v. 173, v. 15, p. 462-467, 2015.

LI, Q. et al. A comparative study of anthocyanin distribution in purple and blue corn coproducts from three conventional fractionation processes. **Food Chemistry**, v. 231, p. 332-339, 2017.

LOPES, T. J. et al. Antocianinas: uma breve revisão das características estruturais e da estabilidade. **Revista Brasileira Agrociência**, v. 13, n. 3, p. 291–297, 2007.

LOPEZ-MARTINEZ, L. X. et al. Antioxidant activity, phenolic compounds and anthocyanins content of eighteen strains of mexican maize. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, n. 6, p. 1187–1192, 2009.

MARKAKIS, P. Anthocyanins and their stability in foods. **C R C Critical Reviews in Food Technology**, v. 4, n. 4, p. 437–456, 1974.

MARKARIS, P.; LIVINGSTON, G. E.; FELLERS, C. R. Quantitative aspects of

strawberry pigment degradation. **Journal of Food Science**, v. 22, n. 2, p. 117–130, 1957.

MAZZA, G.; MINIATI, R. Cereals. In: MAZZA, G.; MINIATI, E. (Eds.). **Anthocyanins in Fruits, Vegetables, and Grains**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 1993. p. 225–239.

MCKEVITH, B.; JARZEBOWSKA, A. The role of breakfast cereals in the UK diet: Headline results from the National Diet and Nutrition Survey (NDNS) year 1. **Nutrition Bulletin**, v. 35, n. 4, p. 314–319, 2010.

MERCADANTE, A. Z.; BOBBIO, F. O. Anthocyanins in foods: occurrence and physicochemical properties. In: **Food Colorants: Chemical and Functional**. Flórida: CRC Press, 2008. p.241-276.

MENCHACA-ARMENTA, M. et al. Effect of extrusion conditions on the anthocyanin content, functionality, and pasting properties of obtained nixtamalized blue corn flour (*Zea mays* L.) and process optimization. **Journal Food Science**, v. 85, n. 7. p. 2143-2152, 2020.

MICHELS, N. et al. Ready-to-eat cereals improve nutrient, milk and fruit intake at breakfast in European adolescents. **European Journal of Nutrition**, v. 55, n. 2, p. 771–779, 2016.

MONTILLA, E. C. et al. Soluble and bound phenolic compounds in different bolivian purple corn (*Zea mays* L.) Cultivars. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 59, p. 7068–7074, 2011.

MORA-ROCHIN, S. et al. Phenolic content and antioxidant activity of tortillas produced from pigmented maize processed by conventional nixtamalization or extrusion cooking. **Journal of Cereal Science**, v. 52, n. 3, p. 502–508, 2010.

MORA-ROCHÍN, S. et al. Effect of traditional nixtamalization on anthocyanin content and profile in Mexican blue maize (*Zea mays* L.) landraces. **LWT - Food Science and**

Technology, v. 68, p. 563–569, 2016.

MORALES, P. et al. Lentil flour formulations to develop new snack-type products by extrusion processing: Phytochemicals and antioxidant capacity. **Journal of Functional Foods**, v.19, p.537-544, 2015.

MORENO, S. et al. Characterization of anthocyanin extracts from maize kernels. **Journal of Chromatographic Science**, v. 43, n. 9, p. 483–487, 2005.

MURADOR, D. C.; DA CUNHA, D. T.; DE ROSSO, V. V. Effects of cooking techniques on vegetable pigments: A meta-analytic approach to carotenoid and anthocyanin levels. **Food Research International**, v. 65, n. PB, p. 177–183, 2014.

NUSS, E. T.; TANUMIHARDJO, S. A. Maize: a paramount staple crop in the context of global nutrition. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 9, n. 4, p. 417–436, 2010.

OANCEA, S. A review of the current knowledge of thermal stability of anthocyanins and approaches to their stabilization to heat. **Antioxidants**, v. 10, n. 9, p. 2-23, 2021.

PARADA, J.; AGUILERA, J. M. Food microstructure affects the bioavailability of several nutrients. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 2, p. 21–32, 2007.

PATRAS, A. et al. Effect of thermal processing on anthocyanin stability in foods; mechanisms and kinetics of degradation. **Trends in Food Science and Technology**, v. 21, n. 1, p. 3–11, 2010.

PERON, D. V.; FRAGA, S.; ANTELO, F. Thermal degradation kinetics of anthocyanins extracted from juçara (*Euterpe edulis* Martius) and “Italia” grapes (*Vitis vinifera* L.), and the effect of heating on the antioxidant capacity. **Food Chemistry**, v. 232, n. 1, p. 836-840, 2017.

RAMOS-ESCUADERO, F. et al. Purple corn (*Zea mays* L.) phenolic compounds profile

and its assessment as an agent against oxidative stress in isolated mouse organs. **Journal of Medicinal Food**, v. 15, n. 2, p. 206–215, 2012.

RANUM, P.; PEÑA-ROSAS, J. P.; GARCIA-CASAL, M. N. Global maize production, utilization, and consumption. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 1312, n. 1, p. 105–112, 2014.

RAGAE, S.; SEETHARAMAN, K.; ABDEL-AAL, E. M. The impact of milling and thermal processing on phenolic compounds in cereal grains. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 54, n. 7, 2014.

SALVADOR-REYS, R. et al. Kernel characterization and starch morphology in five varieties of Peruvian Andean maize. **Food Research International**, v. 140, 110044, 2021.

SALVADOR-REYS, R.; CLERICI, M.T.P.S. Peruvian Andean maize: general characteristics, nutritional properties, bioactive compounds, and culinary uses. **Food Research International**, v. 130, 2020.

SALVADOR-REYS, R. **Characterization of andean maize and its effect on the production of extruded breakfast cereals**. 2019. 149 p. (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2019.

SADILOVA, E.; STINTZING, F. C.; CARLE, R. Thermal degradation of acylated and nonacylated anthocyanins. **Journal of Food Science**, v. 71, n. 8, p. C504-C512, 2006.

SADILOVA, E.; CARLE, R.; STINTZING, F. C. Thermal degradation of anthocyanins and its impact on color and in vitro antioxidant capacity. **Molecular Nutrition & Food Research**, v.51, p. 1461–1471,2007.

SERNA-SALDIVAR, S. O. Maize: foods from maize. **Encyclopedia of Food Grains**, v. 3, p. 97-109, 2016.

SCOTT, M. P.; EMERY, M. **Maize: Overview**. Encyclopedia of Food Grains, v 4, n. 2, p. 99 - 104, 2016

SINGH, S.; GANLATH, S.; WAKELING, L. Nutritional aspects of food extrusion: a review. **International Journal of Food Science and Technology**. v. 42, p. 916-929, 2007

SKREDE, G.; WROLSTAD, R. E.; DURST R. W. Changes in anthocyanins and polyphenolics during juice processing of high bush blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.). **Journal of Food Science**, v.65, n, 2, p. 357-364, 2000.

SLAVU, M. U. et al. Thermal degradation kinetics of anthocyanins extracted from purple maize flour extract and the effect of heating on selected biological functionality. **Foods**, v.9, n. 11, p. 1-13, 2020

SOMAVAT, P. **Evaluation and modification of processing techniques for recovery of anthocyanins from colored corn**. 2017. 170 f. Tese (Doutorado). University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, 2017.

SOMAVAT, P. et al. Coproduct yield comparisons of purple, blue and yellow dent corn for various milling processes. **Industrial Crops and Products**, v.87, p. 266-272, 2016.

SOUZA, A.; MENEZES, B. Avaliação sensorial de cereais matinais de castanha-do-brasil com mandioca extrusados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 4, p. 950–955, 2006.

STANQUEVIS, R. **Otimização de obtenção de um extrato aquoso de milho roxo (*Zea mays* L.) rico em antocianinas e perfil de degradação**. 2013. 118 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos) - Departamento de Nutrição Experimental. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2013.

SULEIMAN, R.; ROSENTRATER, K. A.; BERN, C. J. Effects of Deterioration

Parameters on Storage of Maize: A Review. **Journal of Natural Sciences Research**, v. 3, n. 9, p. 2224–3186, 2013.

TAKEUCHI, K. P.; SABADINI, E.; CUNHA, R. L. Análise das propriedades mecânicas de cereais matinais com diferentes fontes de amido durante o processo de absorção de leite. **Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas**, v. 25, n. 1, p. 78–85, 2005.

TERIBIA, N. et al. The effect of thermal processing and storage on the color stability of strawberry puree originating from different cultivars. **Food Science and Technology**, v. 145, 2021.

TI, H. et al. Effect of extrusion on phytochemical profiles in milled fractions of black rice. **Food Chemistry**, v. 178, p.186-194, 2015.

TROUILLAS, P. et al. Stabilizing and modulating color by copigmentation: insights from theory and experiment. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 9, p. 4937–4982, 2016.

TUMULURU, J. S. Snack foods: role in diet. **Encyclopedia of Food and Health**, p. 6–12, 2016.

WATSON, S. A. Description, development, structure, and composition of the corn kernel. In: WHITE, P. J; JOHNSON, L. A. **Corn: chemistry and technology**. 2 ed. Ohio: St Paul: American Association of Cereal Chemists, Inc, 2003. p. 892.

WEAVER, C. M. Bioactive Foods and Ingredients for Health. **Advances in Nutrition**, v. 5, n. 3, p. 306S-311S, 2014.

WEBER, F.; BOCH, K.; SCHIEBER, A. Influence of copigmentation on the stability of spray dried anthocyanins from blackberry. **Food Science and Technology**, v. 75, p. 72–77, 2017.

WHITE, B. L.; HOWARD, L. R.; PRIOR, R. L. Polyphenolic composition and antioxidant capacity of extruded cranberry pomace. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 7, p. 4037–4042, 2010.

WILLIAMS, P. G. The benefits of breakfast cereal consumption: A systematic review of the evidence base 1 – 4. **Advances in nutrition**, v. 5, n. 5, p. 636S–73S, 2014.

WÓJTOWICZ, A. et al. Selected physical properties, texture and sensory characteristics of extruded breakfast cereals based on wholegrain wheat flour. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v.7, p.301-308, 2015.

XIE, J. et al. Improvement of stability and lipophilicity of pelargonidin-3-glucoside by enzymatic acylation with aliphatic dicarboxylic acid. **Food Chemistry**, v. 389, p. 1-8, 2022.

ZHAO, X. et al. Composition and thermal stability of anthocyanins from chinese purple corn (*Zea mays* L.). **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 56, p. 10761-10766, 2008

ZIELIŃSKI, H.; KOZŁOWSKA, H.; LEWCZUK, B. Bioactive compounds in the cereal grains before and after hydrothermal processing. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 2, n. 3, p. 159-169, 2001.

ZILLIC, S. et al. Phenolic compounds, carotenoids, anthocyanins, and antioxidant capacity of colored maize (*Zea mays* L.) kernels. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 60, n. 5, p. 1224–1231, 2012.

ZHU, Y. et al. Copigmentation effect of three phenolic acids on color and thermal stability of Chinese bayberry anthocyanins. **Food Science & Nutrition**, v. 8, n.7, p. 3234-3242, 2020.