



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Seminário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



VII-Oktober Fórum – PPGEQ

21, 22 e 23 de outubro de 2008

CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DA ANTOCIANINA EM SUCO DE MIRTILO DURANTE O TRATAMENTO TÉRMICO.

Carolina Pereira Kechinski^{a,*}, Pâmela Virgínia Ramos Guimarães^b, Caciano Pelayo Zapata Noreña^b, Isabel Cristina Tessaro^a e Lígia Damasceno Ferreira Marczak^a.

^a Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rua Luiz Englert s/n - Porto Alegre/RS 90040-040 – Brazil

^b Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9500 - Porto Alegre/RS 91501-970 – Brazil
E-mail: carolina.kechinski@ufrgs.br (C. P. Kechinski).

Resumo: A cinética de degradação da antocianina no suco de mirtilo (*Vaccinium ashei*) durante o tratamento térmico a temperaturas de 40, 50, 60, 70 e 80°C foram investigadas no presente trabalho. A degradação da antocianina foi analisada até 50% da retenção, usando o método de diferencial de pH. A perda de antocianina em cada temperatura seguiu um modelo cinético de primeira ordem. Os valores de tempo de meia-vida a 40, 50, 60, 70 e 80°C foram de 180,5, 42,3, 25,3, 8,6 e 5,1 horas respectivamente. A energia de ativação foi de 80,42 kJ.mol⁻¹ e as funções termodinâmicas ΔH , ΔG e ΔS , foram determinadas e os valores foram de aproximadamente 91.3 kJ.mol⁻¹, 77.8 kJ.mol⁻¹ e -43.07 J.mol⁻¹.K⁻¹ para o suco de mirtilo a 8.9 °Brix.

Palavras Chaves: Mirtilo; Antocianina; Cinética de Degradação; Tratamento Térmico e Funções Termodinâmicas.

1. Introdução

A qualidade nutricional do alimento durante o armazenamento é um problema que tem se tornado cada vez mais importante. A perda de alguns nutrientes tais como compostos fenólicos, entre eles as antocianinas (ACY) pode ser um fator crítico para a vida útil de alguns produtos como o suco de frutas (particularmente em mirtilo).

Na classe dos antioxidantes, as antocianinas estão tornando-se cada vez mais importante (Mazza, 2000). Durante os últimos anos as antocianinas

foram relacionadas com prevenção de doenças cardíacas coronárias e impedir diversas doenças crônicas (Katsube, Iwashita, Tsushida, Yamaki, & Kobori, 2003). Com a exceção de suas propriedades antioxidantes, as antocianinas têm elevado potencial para serem usadas como corantes naturais devido às suas cores favoráveis (laranja, vermelho, roxo e azul).

Entre as frutas vermelhas, o Mirtilo tem a capacidade antioxidante a mais elevada, que está intimamente relacionada com o teor de antocianinas



VII-Oktober Fórum – PPGEQ

21, 22 e 23 de outubro de 2008

(Kalt, Forney, Martin, & Prévio, 1999). A degradação térmica das antocianinas foi estudada em repolho roxo (Dyrby, Westergaard, & Stapelfeldt, 2001), framboesa (Ochoa, Kessler, Vullioud, & Lozano, 1999), romã (Martí, & Pérez-Vicente; García-Viguera, 2001), uva (Morais e outros, 2002) e amora (Wang e Xu, 2007).

Inúmeros fatores influenciam na estabilidade da antocianina, incluindo o pH, a luz, o oxigênio, as enzimas, ácido ascórbico, açúcares, sais do dióxido de enxofre ou de sulfito, íons de metal e copigmentos (Francis, 1989). O tratamento térmico é um dos métodos amplamente utilizado no intuito de preservar e de estender a vida útil dos alimentos. O uso de calor é o fator que mais afeta a estabilidade das antocianinas. Os valores de cinética de degradação da antocianina em suco de mirtilo podem igualmente ser avaliados pelo ponto de vista da termodinâmica, estas funções podem ser medidas para reações no alimento e podem fornecer informações valiosas. Entretanto, atualmente não há nenhum dado disponível na literatura que refere-se à cinética de degradação térmica da antocianinas em mirtilo.

O conhecimento exato dos parâmetros cinéticos é essencial para prever as mudanças da qualidade que ocorrem durante o processamento térmico. O objetivo deste estudo foi avaliar os parâmetros cinéticos da degradação de antocianinas do suco do mirtilo durante o tratamento térmico em diversas temperaturas e as funções termodinâmicas da ativação foram mensuradas a temperatura de 25 °C.

2. Metodologia / Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Os frutos de mirtilo (*Vaccinium ashei*) congelados foram obtidos da empresa Niceberry de Itá/Santa Catarina e armazenadas a -18 °C até o momento da análise. O suco foi extraído por arraste de vapor durante 2 horas. O sólido solúvel do suco obtido foi de 8,9 °Brix.

2.2. Estudos da Degradação

A degradação térmica das antocianinas do suco de mirtilo foi estudada em temperaturas variando de 40 a 80 °C. Aliquotas de 10 mL do suco foram colocadas em tubos de teste. Esses foram colocados em um banho-maria termostático a temperaturas de 40, 50, 60, 70 e 80 °C (± 1 °C). Em intervalos de tempo regulares as amostras foram retiradas do banho e refrigeradas rapidamente com o auxílio de um banho de gelo. A análise do teor de antocianinas foi conduzida imediatamente e em triplicata.

2.3. Determinação de Antocianinas

O índice total de antocianina do suco de mirtilo foi determinado usando o método de diferença de pH (Giusti & Wrolstad, 2001). Os extratos foram dissolvidos em solução tampão de 0,025 M pH 1,0 e solução tampão de CH₃COONa a 0,4 M pH 4,5 com um fator predeterminado de diluição. A absorbância foi medida com um espectrofotômetro UV 1600 (Pró-Análise, Brasil) a 520 e 700 nm e os resultados foram calculados de acordo com as equações (1) e (2).



VII-Oktober Fórum – PPGEQ

21, 22 e 23 de outubro de 2008

$$A = (A_{520} - A_{700})_{pH 1.0} - (A_{520} - A_{700})_{pH 4.5} \quad (1)$$

$$\text{Antocianina manomérica} = \frac{A \times M \times DF \times 100}{\epsilon \times l} \quad (2)$$

Onde: peso molecular (M) = 449,2 g.mol⁻¹, fator de diluição (DF) = 13,3, coeficiente molar de extinção (ϵ) = 26900 M⁻¹.cm⁻¹, l = trajeto ótico da cubeta (cm). A concentração final da antocianina manomérica foi expressa em mg de cianidina-3-glicosídeo/100mL do suco.

2.4 Estudo da Cinética de Degradação

De acordo com Wang & Xu que (2007) a degradação térmica da antocianina sugere uma reação de primeira ordem, esse modelo cinético foi expresso pelas seguintes equações:

$$C_t = C_0 \exp(-kt) \quad (3)$$

$$t_{1/2} = -\ln 0.5/k \quad (4)$$

Onde: C₀ é o índice inicial de antocianina e o C_t são os índices de antocianina após cada período de tempo t (min) de tratamento térmico, e k é a constante cinética para uma reação de primeira ordem.

A dependência da temperatura com a taxa da degradação foi representada pela equação de Arrhenius, Eq. (5), e Q₁₀, coeficiente de temperatura, calculado pela Eq. (6), Essa última equações mede a taxa de mudança uma reação química como uma consequência do aumento da temperatura por 10 °C.

$$k = k_0 \times e^{-E_a/RT} \quad (5)$$

Onde: k₀ é o fator de frequência (por o minuto), a E_a é a energia de ativação (kJ.mol⁻¹), R é a constante universal dos gases (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹) e T está na temperatura absoluta (em Kelvin, K).

$$Q_{10} = \left(\frac{k_{at T_2}}{k_{at T_1}} \right)^{\frac{10}{T_2 - T_1}} \quad (6)$$

2.5 Cálculos das funções termodinâmicas

As funções termodinâmicas para a degradação das antocianinas seguem uma reação de primeira ordem (Labuza, 1980). Estas funções foram expressas pelas seguintes equações:

$$\theta = \left(\frac{k_B \cdot T}{h} \right) \quad (7)$$

$$k = \theta \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{R \cdot T}\right) \quad (8)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - n \cdot R \cdot T \quad (n = 1) \quad (9)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S \quad (10)$$

Onde: k_B é a constant de Boltzmann (1,381x10⁻²³ J.K⁻¹), h é a constant de Plank (6,626x10⁻³⁴ J.s⁻¹.K⁻¹), T é a temperatura absoluta, R é a constante universal dos gases (8,314J.mol⁻¹.K⁻¹) e E_a é a energia de ativação (kJ.mol⁻¹) expressadas na Eq. (5).

3. Resultados

A Fig. 1 mostra índices de antocianina do suco de mirtilo durante o tratamento térmico em função do tempo. Fica claro na Fig. 1 que a degradação térmica das antocianinas do mirtilo seguiu cinética de primeira ordem no que diz respeito à temperatura.



VII-Oktober Fórum – PPGEQ

21, 22 e 23 de outubro de 2008

Os parâmetros cinéticos da degradação de antocianina durante o tratamento térmico estão mostrados na Tabela 1. A degradação das antocianinas do suco de mirtilo aumentou com a temperatura e tempo crescentes. Os valores de tempo de mais-vida ($t_{1/2}$) (Tabela 1) variaram de 180,5 a 5,1 h para suco de mirtilo a 8,9 °Brix. Wang & Xu (2007) relataram que os valores $t_{1/2}$ para a degradação das antocianinas em amora foram 16,7, 8,8, 4,7 e 2,9 h no suco a 60, 70, 80 e 90°C, respectivamente. Comparado com as antocianinas da amora, as do mirtilo foram menos suscetíveis as altas temperaturas. Conseqüentemente, a diferença de susceptibilidades das antocianinas dos sucos de frutas ao calor pode ser devido a sua composição de diferentes tipos de antocianinas.

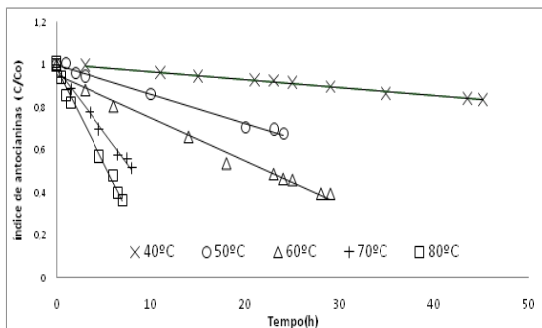


Fig. 1: Degradação da antocianina em suco de mirtilo (8,9 °Brix) durante tratamento térmico a 40, 50, 60, 70 e 80 °C.

Os valores de Q_{10} (Tabela 2) indicam que há um aumento substancial na constante cinética quando a temperatura excede a 50 °C. O valor relativamente baixo de Q_{10} (50-60) sugere que as associações intermoleculares podem diminuir a taxa de degradação da antocianina em temperaturas abaixo de 50 °C. O último efeito pode ser confirmado

determinando as energias de ativação e outras funções termodinâmicas relacionadas a esta degradação. Al-Zubaidy & Khalil (2007) relataram que o valor Q_{10} (35-45) para a degradação do ácido ascórbico do suco de limão a 9 °Brix era 2,771. Comparado às antocianinas do mirtilo, a degradação do ácido ascórbico do limão era mais suscetível às altas temperaturas.

Tabela 1. Efeito da temperatura e da concentração nos valores k e $t_{1/2}$ na degradação da antocianina do suco de mirtilo

Temperatura (°C)	$k^a \times 10^3$ (min ⁻¹)	$t_{1/2}^b$ (h)	R^2
40	0.064	180.5	0.9939
50	0.273	42.3	0.9923
60	0.457	25.3	0.9934
70	1.350	8.6	0.9927
80	2.254	5.1	0.9920

^a Constante cinética

^b meia vida

Tabela 2. Efeito da temperatura nos valores de Q_{10} da degradação das antocianinas no suco de mirtilo.

T (°C)	Q_{10}
40-50	4,27
50-60	1,67
60-70	2,95
70-80	1,67

Para determinar o efeito da temperatura nos parâmetros estudados, as constantes obtidas na Eq. (3) foram linearizadas pela equação de Arrhenius Eq. (6) em cada um dos modelos cinéticos estudados (Fig. 2). Para a faixa de temperatura de



VII-Oktober Fórum – PPGEQ

21, 22 e 23 de outubro de 2008

40 a 80°C, a energia de ativação calculada (E_a) foi de 80,42 kJ/mol.

Os valores obtidos para as funções termodinâmicas Eq. (6) para a energia de ativação (E_a) foi usada na Eq. (9) para calcular as funções termodinâmicas ΔG , ΔH e ΔS e os valores encontrados foram: 91,3 kJ.mol⁻¹, 77,8 kJ.mol⁻¹ e -43,07 J.mol⁻¹.K⁻¹, respectivamente para o suco de mirtilo de 8,9 °Brix. Resultados semelhantes a este foram observados para a degradação do ácido ascórbico em suco de limão onde ΔG , ΔH e ΔS apresentaram valores de 81,6 kJ.mol⁻¹, 55,2 kJ.mol⁻¹ and -21,2 J.mol⁻¹.K⁻¹, respectivamente..

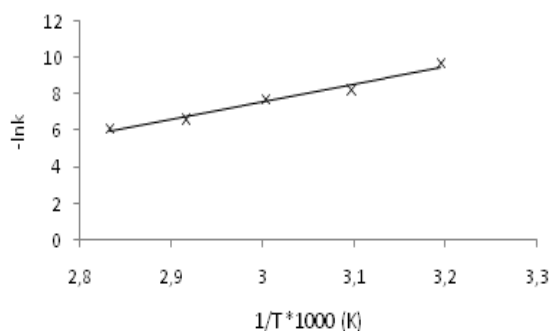


Fig. 2. Ajuste de Arrhenius para a degradação das antocianinas do suco de mirtilo (8,9 °Brix) durante o tratamento térmico.

Valores próximos de ΔG indicam que fatores semelhantes afetam a degradação do ácido ascórbico do suco de limão e as antocianinas do mirtilo (similar mecanismo de degradação) os quais representam a diferença entre a energia de ativação dos produtos e reagentes, obtendo assim um sinal positivo. O sinal de ΔH representa um processo endotérmico que apresenta um aumento da degradação proporcional ao aumento da temperatura. O valor relativamente baixo de ΔS

implica uma baixa influência dessa função, enquanto o seu sinal negativo indica um aumento na ordem de formação do complexo ativado.

4. Conclusão

Os resultados do presente estudo forneceram informações detalhadas da cinética de degradação de antocianinas do suco de mirtilo frente ao tratamento térmico. Os presentes dados mostraram que a degradação de antocianinas segue uma reação de primeira ordem e que a constante cinética apresenta uma relação com a temperatura de acordo com a relação de Arrhenius. A maior estabilidade das antocianinas foi obtida utilizando baixas temperaturas por tempos curtos de tratamento térmico. As funções termodinâmicas foram mensurados podendo ser de grande utilidade para a compreensão das reações durante o processamento do suco. Mais estudos sobre estabilização das antocianinas do mirtilo são necessários para o processamento de derivados desse fruto, principalmente se o objetivo for utilizá-lo como corante natural ou como insumo na indústria de alimentos.

5. Referências

F.J. Francis, Food colorants: anthocyanins, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 28 (1989) (4), pp. 273–314.

H. Morais, C. Ramos, E. Forgács, T. Cserhádi and J. Oliviera, Influence of storage conditions on the stability of monomeric anthocyanins studied by reversed-phase high-performance liquid



VII-Oktober Fórum – PPGEQ

21, 22 e 23 de outubro de 2008

chromatography, *Journal of Chromatography B* **770** (2002) (1–2), pp. 297–301.

Labuza, T. (1980). Enthalpy–entropy compensation in food reactions. *Food Technology*, 67–77.

M. Dyrby, N. Westergaard and H. Stapelfeldt, Light and heat sensitivity of red cabbage extract in soft drink model systems, *Food Chemistry* **72** (2001) (4), pp. 431–437.

Mazza, Health aspects of natural colors. In: G.J. Lauro and F.J. Francis, Editors, *Natural Food and Colorants Science and Technology*, Marcel Decker, New York (2000), pp. 289–314.

Mazin M.I. Al-Zubaidy, Rabah A. Khalil, Kinetic and prediction studies of ascorbic acid degradation in normal and concentrate local lemon juice during storage, *Food Chemistry*, 101(2007) (1) , pp. 254-259.

M.M. Giusti and R.E. Wrolsted, Unit F1.2. Anthocyanins. Characterization and measurement with UV–visible spectroscopy. In: R.E. Wrolstad and S.J. Schwartz, Editors, *Current protocols in food analytical chemistry*, Wiley, New York (2001), pp. 1–13.

M.R. Ochoa, A.G. Kessler, M.B. Vullioud and J.E. Lozano, Physical and chemical characteristics of raspberry pulp: Storage effect on composition and color, *Lebensmittel-Wissenschaft und- Technologie* **32** (1999) (3), pp. 149–153.

N. Martí, A. Pérez-Vicente and C. García-Viguera, Influence of storage temperature and ascorbic acid

addition on pomegranate juice, *Journal of the Science of Food and Agriculture* **82** (2001) (2), pp. 217–222.

N. Katsube, K. Iwashita, T. Tsushida, K. Yamaki and M. Kobori, Induction of apoptosis in cancer cells by bilberry (*Vaccinium myrtillus*) and the anthocyanins, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **51** (2003) (1), pp. 68–75.

R.E. Wrolstad, Anthocyanin pigments-bioactivity and coloring properties, *Journal of Food Science* **69** (2004) (5), pp. 419–421

W. Kalt, C.F. Forney, A. Martin and R.L. Prior , Antioxidant capacity, vitamin C, phenolics, and anthocyanins after fresh storage of small fruits. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* **47** 11 (1999), pp. 4638–4644.

W. -D. Wang and S. -Y. Xu, Degradation kinetics of anthocyanins in blackberry juice and concentrate, *Journal of Food Engineering* **82** (2007), pp. 271–275.