



## CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE ANTOCIANINAS TOTAIS EM POLPA DE AÇAÍ

Gustavo De Bastiani<sup>1</sup>, Luís Marangoni Júnior<sup>1</sup>, Roniérrik Pioli Vieira<sup>2</sup>, Carlos Alberto Rodrigues Anjos<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculdade de Engenharia de Alimentos; <sup>2</sup>Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, SP, Brasil

**Resumo:** O objetivo deste estudo foi investigar a degradação térmica das antocianinas da polpa de açaí em nível experimental. A degradação térmica foi realizada experimentalmente a 60, 70, 80 e 90 °C, em que as amostras foram coletadas ao longo de 90 min. A concentração de antocianinas foi determinada pelo método do pH diferencial. O modelo cinético de primeira ordem com baixa energia de ativação (42,8 kJ mol<sup>-1</sup>) confirmaram a alta estabilidade térmica da antocianina na polpa de açaí.

**Palavras-chave:** processamento térmico, polpa de fruta, pigmentos.

### Introdução

Os frutos do açaí têm recebido atenção do mercado alimentício nas últimas décadas devido ao seu alto valor energético e nutricional. Dentre os compostos bioativos que se destacam podemos citar as antocianinas.

Esta fruta pode ser consumida fresca; entretanto, a comercialização de frutas frescas pode levar à degradação rápida devido à sua alta perecibilidade. Sendo assim, o processamento térmico é uma alternativa promissora e amplamente utilizada.

O objetivo deste estudo foi investigar o efeito do tempo de processamento e da temperatura na degradação térmica de antocianinas.

### Material e métodos

**Material:** A polpa de açaí foi adquirida no Centro de Abastecimento de Campinas (CEASA), na cidade de Campinas – SP – Brasil. O produto foi mantido congelado a -18 °C antes das análises.

**Preparação de amostra e processamento térmico:** A polpa de açaí foi descongelada durante a noite a 5 °C antes do processamento térmico. 15 mL de polpa foram adicionados em tubos de vidro com tampa de rosca de 1 cm de diâmetro para garantir o aquecimento isotérmico e minimizar a oxidação atmosférica. A degradação térmica foi realizada a 60, 70, 80 e 90 °C em banho ultratermostatizado (MA184, Marconi). Os processos foram monitorados por 90 min, sendo coletada uma alíquota da amostra nos tempos 0, 5, 10, 20, 30, 60 e 90 min para cada temperatura analisada. Os tubos foram imediatamente resfriados em banho de gelo e a seguir armazenados a 5 °C até a análise.

**Determinação do teor de antocianina monomérica:** A concentração de antocianina monomérica das amostras foi analisada por espectroscopia UV-Visível (DU730, Beckman Coulter) usando o método de pH diferencial (Lee, Durst, Wrolstad, 2005). As amostras foram centrifugadas (Avanti J-26 XPI, Beckman Coulter) a 4000 g por 10 min a 5 °C e, em seguida, duas diluições de amostra foram preparadas usando o sobrenadante: tampão pH 1,0 e tampão pH 4,5. A absorbância da amostra foi calculada usando a Equação 1.

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

onde A<sub>520</sub> é a absorbância no comprimento de onda 520 nm, e A<sub>700</sub> é a absorbância no comprimento de onda 700 nm. O teor de antocianina monomérica da amostra foi calculado usando a Equação 2.



$$C_A = \frac{A \times MW \times DF \times 1000}{\epsilon \times L} \quad (2)$$

onde  $C_A$  é a concentração de antocianina ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $MW$  é o peso molecular da antocianina monomérica ( $449,2 \text{ g mol}^{-1}$ ),  $DF$  é o fator de diluição (30),  $\epsilon$  é a absorvidade molar ( $26.900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), e  $L$  é o comprimento do caminho da cubeta (1 cm).

**Modelagem cinética:** A uma temperatura constante, a cinética de degradação térmica da antocianina foi descrita como uma reação de primeira ordem. A Equação 3 apresenta sua forma integrada.

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-k t} \quad (3)$$

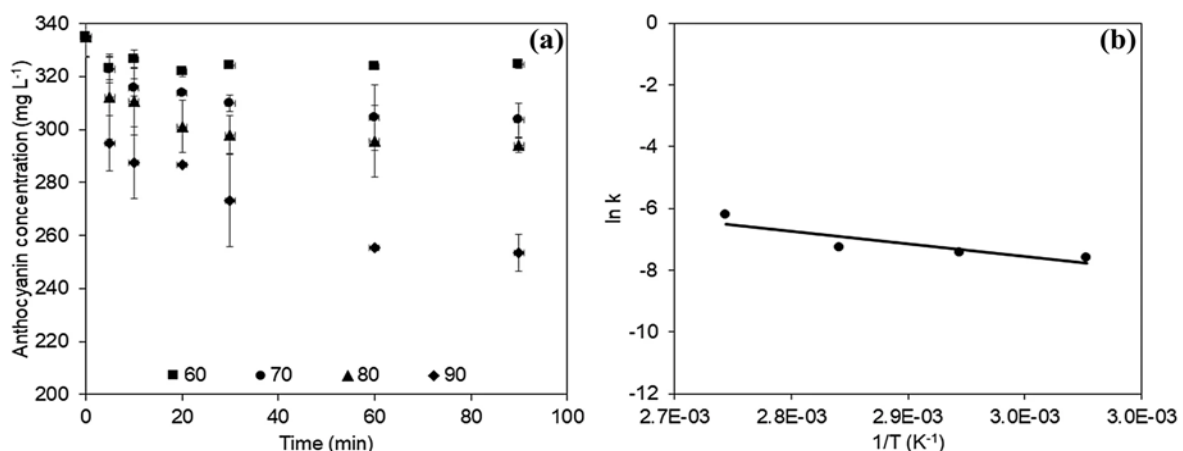
onde  $C_A$  é a concentração total de antocianina determinada experimentalmente no tempo "t", e  $C_{A0}$  é a antocianina medida no tempo zero. Para tais reações, os efeitos da temperatura na constante da taxa de degradação térmica "k" podem ser expressos com uma equação de *Arrhenius* (Equação 4).

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (4)$$

onde  $k_0$  é o fator pré-exponencial,  $E$  é a energia de ativação para a degradação do processo ( $\text{J mol}^{-1}$ ),  $R$  é a constante do gás ( $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura do processo (K). Além disso,  $t_{1/2}$  foi calculado por  $\ln 2/k$ .

## Resultados

**Ajuste cinético do modelo:** A Figura 1a mostra os resultados experimentais da degradação térmica da antocianina em polpa de açaí como uma função do tempo, com ajuste de um modelo cinético de primeira ordem (Tabela 1). O início do processo de degradação ocorre um pouco mais intensamente para todas as temperaturas. Apesar disso, há uma redução exponencial de  $C_A$ , e um bom ajuste para o conjunto de dados experimentais como um todo, indicando que este modelo pode ser utilizado para reproduzir o processo por simulação. O teor de antocianina na polpa do açaí diminuiu com o aumento da temperatura e do tempo de aquecimento. A Figura 1b fornece o logaritmo natural da constante de velocidade em função da temperatura recíproca para identificar os parâmetros de *Arrhenius*, que são o fator pré-exponencial ( $k_0$ ) e a energia de ativação ( $E_a$ ).



**Figura 1.** (a) Redução na concentração de antocianina em função do tempo para 60, 70, 80 e 90 °C, e (b) logaritmo natural da constante de taxa cinética em função da temperatura recíproca.

**Tabela 1.** Modelos cinéticos de primeira ordem ajustados para cada temperatura.

Temperatura (°C)	Equação ajustada	Constante de taxa (min <sup>-1</sup> )	R2	t <sub>1/2</sub> (h)
60	$C_A = 334,9e^{-0,0005 \times t}$	0,0005	0,7504	23
70	$C_A = 334,9e^{-0,0006 \times t}$	0,0006	0,8131	19
80	$C_A = 334,9e^{-0,0007 \times t}$	0,0007	0,8205	16
90	$C_A = 334,9e^{-0,002 \times t}$	0,002	0,8406	7

A Tabela 1 fornece quatro modelos cinéticos ajustados aos dados de degradação experimental para cada temperatura avaliada na Figura 1a. Em cada modelo, o fator pré-exponencial ( $CA_0$ ) foi definido como o valor constante de 334,9 mg L<sup>-1</sup>, que se refere à concentração total de antocianina no tempo zero. Além disso, a constante de velocidade ( $k$ ) varia exponencialmente com o aumento da temperatura. Os valores de  $t_{1/2}$  também são apresentados na Tabela 3.

Ao ajustar uma linha reta, os parâmetros de *Arrhenius* foram determinados da seguinte forma:  $k_0 = 2,2 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$  e  $E = 42,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , com coeficiente de determinação ( $R^2$ ) igual a 0,8. Verifica-se que as antocianinas da polpa do açaí seguem um padrão: são menos sensíveis à variação de temperatura do que as encontradas em outras frutas, pois menores energias de ativação, além de indicar uma barreira energética para a ocorrência da reação, sugere também maior estabilidade à variação da temperatura.

## Conclusões

Neste trabalho, parâmetros cinéticos foram determinados com sucesso para a degradação térmica de antocianinas. O modelo cinético ajustado seguiu uma primeira ordem, com energia de ativação igual a 42,8 kJ mol<sup>-1</sup>. Este valor é considerado baixo, podendo-se concluir que para uma grande taxa de degradação de antocianinas, é necessária uma grande variação de temperatura.

## Referências

Lee J., Durst, R.W., Wrolstad, R.E. (2005). Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: collaborative study. *J AOAC Int* 88:1269–1278