

MODELAGEM CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO ÁCIDO ASCÓRBICO EM REATOR BATELADA

N. L. SILVA, J. M. S. CRISPIM e R. P. VIEIRA

Instituto Federal do Sul de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: ronierik.vieira@ifsuldeminas.edu.br

RESUMO – Este trabalho fornece uma modelagem cinética de primeira ordem, com parâmetros ajustados, no processo de degradação térmica do ácido ascórbico em suco de laranja tipo “pêra” em um reator batelada de escala experimental. O objetivo foi obter uma expressão de taxa com validade experimental para reproduzir o processo através de simulações. O modelo foi ajustado para dados experimentais em três temperaturas distintas e, assim, determinaram-se os valores do fator pré-exponencial ($k_0 = 2208 \text{ h}^{-1}$) e a energia de ativação para o processo ($E_a = 21 \text{ kJ mol}^{-1}$), viabilizando a análise do processo em outras temperaturas. O erro médio percentual da reprodução dos dados experimentais pelo modelo foi de 14,57 %, sugerindo que a equação de taxa proposta pode ser utilizada para análise de processos de pasteurização em nível industrial, desde que modelos adequados para os sistemas de estudo sejam considerados.

1. INTRODUÇÃO

Presente há cinco séculos no Brasil o cultivo da laranja é de enorme importância para a economia nacional, sendo as indústrias de suco de laranja as maiores responsáveis por este cenário positivo. Os investimentos e as técnicas que foram aprimoradas neste setor ao longo dos anos, resultaram na ocupação de uma posição privilegiada ao país, considerado então o maior produtor e exportador de suco de laranja, desde a década de 80, produzindo mais de 50 % do volume mundial e exportando 98 % de sua produção (Rezzadori e Benedetti, 2009; Neves *et al.*, 2003)

Dentre os benefícios trazidos com o consumo deste produto, destaca-se a presença do nutriente ácido ascórbico (AA) ou vitamina C. Definida como uma vitamina hidrossolúvel e essencial para as reações metabólicas do organismo, a vitamina C deve ser obtida através de uma alimentação equilibrada, uma vez que os seres humanos estão entre os únicos seres vivos que não sintetizam este ácido. Ela exerce um papel antioxidante combatendo radicais livres que provocam danos intracelulares, além de manter a integridade dos vasos sanguíneos, possui propriedades cicatrizantes, auxilia o organismo a absorver ferro de outros alimentos, entres outras funções (Rezzadori e Benedetti, 2009; Zerdin, 2003). Por isto, é primordial que os sucos comercializados apresentem elevadas quantidades deste composto.

Apesar disto, para produzir e comercializar o suco de laranja é necessário submetê-lo a diversos processos, sendo um deles a pasteurização. A pasteurização é um tratamento térmico que utiliza temperaturas inferiores a 100 °C e tem como objetivo promover a inativação ou

inibição do crescimento de microrganismos, promovendo, então, o aumento da vida útil do suco. O grande problema da industrialização ocorre devido à sensibilidade do AA às condições de processamento e armazenamento. Alguns fatores alteram sua estabilidade como oxigênio, pH, luz, temperatura e conteúdo de umidade. Assim, estudos mais profundos devem ser realizados a fim de amenizar o problema e buscar alternativas na melhoria contínua deste processo industrial (Zerdin *et al.*, 2003; Vieira *et al.*, 2000).

O objetivo deste trabalho é obter um modelo com validade experimental que possa ser utilizado para representar o processo de degradação do ácido ascórbico. Para isto, um modelo cinético de primeira ordem será considerado para representar a taxa de reação. Junto a isto, os parâmetros cinéticos serão estimados para o processo em batelada. Em trabalhos futuros, a ferramenta matemática obtida neste trabalho contribuirá na análise e otimização dos processos de pasteurização, em que sistemas de placas e tubulares poderão ser modelados levando em consideração a expressão de taxa obtida nesta pesquisa.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparo das amostras e tratamento térmico

Laranjas do tipo “pêra” (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck spp.) foram adquiridas com fornecedores da região de Campinas e o suco for extraído manualmente. Em seguida, o suco foi centrifugado a 13000 g durante 5 minutos e as amostras sobrenadantes, de 2 mL, foram adicionadas em tubos de ensaio de 1 cm de diâmetro visando desprezar efeitos térmicos radiais. Após devidamente lacrados, os tubos com amostras de suco foram submetidos à degradação térmica isotérmica em aquecedores do tipo “dry-block” nas temperaturas de 50, 70 e 90 °C. O processo foi monitorado durante duas horas (para cada temperatura) e pequenas alíquotas (100 µL) foram retiradas a cada 30 minutos e analisadas num cromatógrafo líquido de alto desempenho acoplado a espectrômetro de massas (UHPLC-MS/MS) para quantificação do ácido ascórbico.

2.2. Modelagem proposta

No presente trabalho, a abordagem da engenharia de reações químicas foi considerada, em que um modelo cinético de primeira ordem foi utilizado para representar a taxa de degradação de ácido ascórbico em relação ao tempo (Equação 1), que pode ser facilmente integrada, obtendo-se a Equação 2.

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A \quad (1)$$

$$C_A = C_{A0}e^{-kt} \quad (2)$$

em que C_A representa a concentração de AA (mg L^{-1}) no tempo t , C_{A0} é a concentração inicial de AA e k é a constante cinética de degradação do composto, que depende da temperatura de acordo com a equação de Arrhenius (Equação 3).

$$k = k_0 e^{-E_a / RT} \quad (3)$$

em que k_0 é o fator pré-exponencial (h^{-1}), E_a é a energia de ativação (J mol^{-1}) e R a constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Para os dados experimentais obtidos, todos os parâmetros cinéticos foram determinados utilizando regressão linear dos dados expressos em logaritmos naturais. Além disso, determinou-se o erro médio percentual entre os valores preditos pelo modelo e os dados experimentais através da Equação (4), visando confirmar a reprodutibilidade.

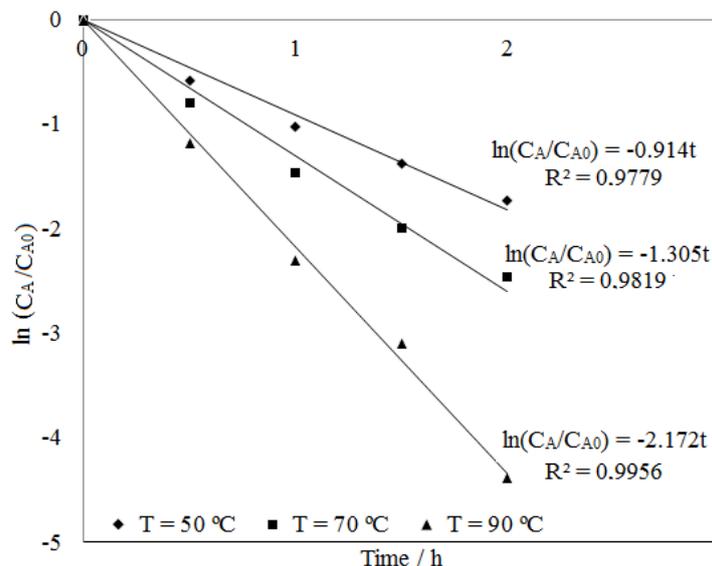
$$E(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{C_A^{\text{exp}} - C_A^{\text{sim}}}{C_A^{\text{exp}}} \right| \quad (4)$$

em que E representa o erro médio, n é o número de dados experimentais considerados, C_A^{exp} representam os valores experimentais e C_A^{sim} os valores simulados para a concentração de ácido ascórbico.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os parâmetros cinéticos foram determinados utilizando regressão linear dos dados experimentais expressos em logaritmos naturais. A Figura 1 ilustra o logaritmo natural da relação C_A/C_{A0} em função do tempo expresso em horas para os dados experimentais obtidos por UHPLC-MS/MS.

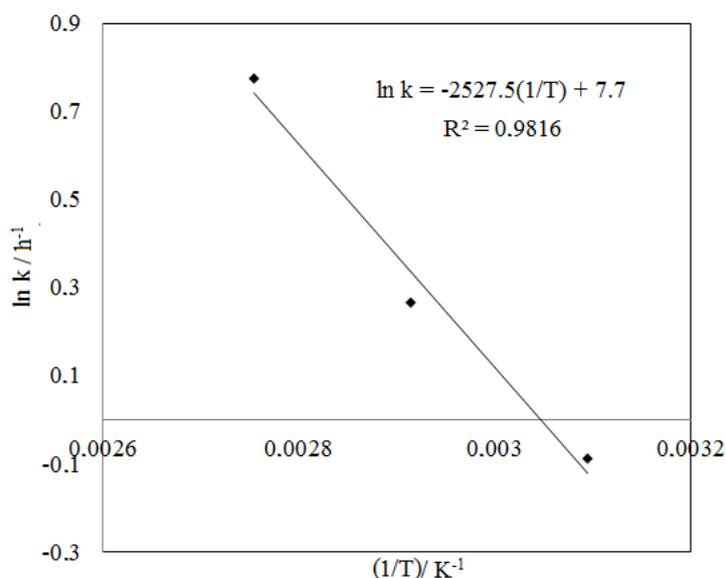
Figura 1 – Logaritmo natural da relação C_A/C_{A0} em função do tempo de reação.



A redução aproximadamente linear, representada pelo logaritmo natural de C_A/C_{A0} da Figura 1, sugere que o modelo cinético de primeira ordem considerado neste trabalho pode ser utilizado para reproduzir o processo de degradação do ácido ascórbico. Para todas as curvas expressas nesta figura, os coeficientes de determinação (R^2) ajustados apresentaram valores maiores do que 0,97, confirmando o bom ajuste dos dados ao modelo escolhido. Além disso,

a partir da Figura 1, é possível obter os valores das constantes de taxa para as diferentes temperaturas (50, 70 e 90 °C), haja vista que estes são os coeficientes angulares das equações características das retas. Dispondo-se dos valores das constantes de taxa para as temperaturas analisadas, a Figura 2 foi construída visando determinar os parâmetros da equação de Arrhenius que ilustram a dependência com a temperatura (fator pré-exponencial e energia de ativação).

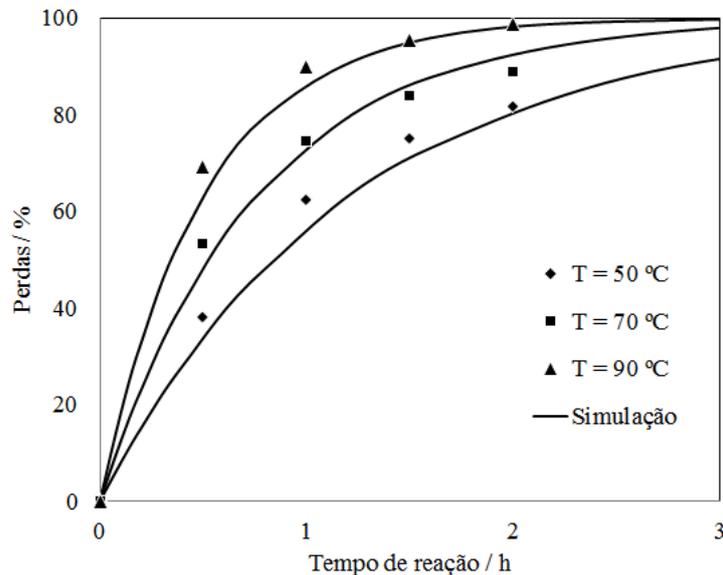
Figura 2 – Dependência das constantes cinéticas em relação à temperatura linearizados.



Utilizando a Equação 3 em sua forma linearizada (equação da reta ilustrada na Figura 2) foram determinados o fator pré-exponencial e a energia de ativação para o processo: $k_0 = 2208,35 \text{ h}^{-1}$ e $E_a = 21013,64 \text{ J mol}^{-1}$. Esses resultados estão de acordo com os valores relatados na literatura para a degradação de AA em diversos sucos cítricos considerando temperaturas similares, em que E_a variou de 21000 a 53000 J mol^{-1} (Al-Zubaidy *et al.*, 2006; Moya e Coichev, 2007). O valor da energia de ativação obtido neste trabalho é similar ao limite inferior relatado na literatura, sugerindo uma rápida degradação do AA para a espécie de laranja considerada, visto que uma pequena barreira de energia de ativação deve ser ultrapassada para o processo ocorrer.

Diversos fatores podem contribuir para grande faixa de valores da energia de ativação relatados na literatura, incluindo, entre eles, características intrínsecas da fruta como variedade, grau de maturação, pH e níveis de oxigênio dissolvido (Al-Zubaidy *et al.*, 2006). O objetivo deste trabalho foi obter um modelo mais simples, mas que pudesse reproduzir bem este processo, viabilizando posteriores análises de perdas durante o processo de pasteurização do suco. Sendo que os fatores considerados são temperatura e tempo de exposição. A Figura 3 apresenta a perda percentual de AA durante o processo, juntamente com uma comparação entre os dados experimentais e os valores simulados utilizando o modelo cinético de primeira ordem.

Figura 3 – Comparação dos dados experimentais e simulação das perdas de ácido ascórbico em função do tempo de reação.



A Figura 3 ilustra que o aumento de temperatura proporcionou um aumento na taxa de degradação de AA, confirmando o esperado para uma reação irreversível de primeira ordem. Junto a isto, os valores simulados forneceram uma boa reprodução dos dados experimentais para as temperaturas de 70 e 90 °C. Percebe-se um ligeiro desvio na menor temperatura analisada, que pode ser causada por alguns erros na análise. Para confirmar a boa reprodutibilidade do modelo, a Equação 4 foi utilizada para calcular o erro médio percentual da simulação. Obteve-se um valor médio de erro de 14,57 % na reprodução dos dados experimentais pelo modelo considerado. Este erro, apesar de pequeno, pode ser atribuído à negligência da influência da concentração de oxigênio no processo, conforme descrito por Vieira *et al.* (2000) e, também, a alguns outros erros comumente cometidos na condução do procedimento experimental.

4. CONCLUSÃO

Este trabalho objetivou a determinação de um modelo cinético (equação de taxa) e os valores dos parâmetros para representar o processo de degradação térmica do ácido ascórbico em suco de laranja do tipo “pêra”, considerando um sistema de aquecimento em batelada. A influência da concentração de ácido ascórbico e temperatura na taxa de reação foram consideradas, obtendo-se um modelo cinético com erro médio de 14,57 %. Apesar deste erro, o modelo proposto neste trabalho pode reproduzir, consideravelmente, os dados experimentais, possibilitando a análise de perdas em outros sistemas. Este modelo será útil em pesquisas futuras, em que um sistema de pasteurização tubular industrial será estudado em regime contínuo, e as simulações serão realizadas para determinar as condições que reduzam ao máximo as perdas de AA.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Departamento de Biologia Vegetal do Instituto de Biologia da UNICAMP pelo fornecimento das análises de UHPLC-MS/MS e, também, ao Instituto Federal do Sul de Minas Gerais, Campus Pouso Alegre – IFSULDEMINAS, pelo transporte fornecido à participação no evento.

6. REFERÊNCIAS

- AL-ZUBAIDY, M. M. I.; KHALIL, R. A. Kinetic and prediction studies of ascorbic acid degradation in normal and concentrate local lemon juice during storage. *Food Chem.*, v. 101, p. 254-259, 2007.
- BURDURLU, H. S; KOCA, N.; KARADENIZ, F. Degradation of Vitamin C in citrus juice concentrates during storage. *J. Food Eng.*, v. 74, p. 211-216, 2006.
- MOYA, D. H.; COICHEV, N. Kinetic studies of the oxidation of L-ascorbic acid by tris(oxalate) cobalt in the presence of CDTA metal ion complexes. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 17, p. 264-368, 2006.
- NEVES, E. M. et al. Citricultura brasileira: efeitos econômicos, *Rev. Bras. Frutic.*, v. 23, n. 2, p. 432-436, 2001.
- REZZARDORI, K.; BENEDITTI, S. Proposições para Valorização de Resíduos do Processamento do Suco de Laranja. In.: 2nd International workshop on advanced cleaning production, 2009.
- VIEIRA, M. C.; TEIXEIRA, A. A.; SILVA, C. L. M. Mathematical modeling of the thermal degradation kinetics of vitamin C in cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) nectar. *J. Food Eng.*, v. 43, p. 1-7, 2000.
- ZERDIN, K.; ROONEY, M. L.; VERMUE, J. The vitamin C content of orange juice packed in an oxygen scavenger material. *Food Chem.*, v. 82, p. 387-395, 2003.