

DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA ANTOCIANINA EXTRAÍDA DO REPOLHO ROXO

T. K. ANDRIOLI, K. C. V. DA SILVA, K. L. HOLEK, A.E. DA COSTA e J. K. ANDREAZZA

UNISOCIESC – Joinville/SC, Faculdade de Engenharia Química
E-mail para contato: janaina.andreazza@sociesc.com.br

RESUMO – Antocianinas são corantes encontrados em vegetais, responsáveis pela cor de folhas, flores e frutos. O interesse que envolve os estudos cinéticos da antocianina retirada do repolho roxo se deve às perspectivas de uso desses pigmentos como corantes aplicados nos mais variados segmentos industriais, tais como o de alimentos, o de cosméticos e o farmacêutico. O presente trabalho teve como objetivo determinar os parâmetros cinéticos da degradação térmica das antocianinas extraídas do repolho roxo, nas temperaturas de 50, 70 e 90°C. A metodologia de análise foi dividida em duas fases, a primeira experimental e outra de simulação numérica e computacional baseada no modelo matemático fenomenológico do processo de degradação. Os resultados obtidos experimentalmente, demonstram um aumento na constante de degradação térmica (k_c) e consequentemente uma redução da meia-vida ($t_{1/2}$). Os resultados da otimização do modelo matemáticos também demonstram que a ordem da reação também aumenta com a temperatura. O modelo matemático fenomenológico é solucionado numericamente pelo método de Euler e implementado no software Matlab.

1. INTRODUÇÃO

O uso de corantes na indústria de alimentos é uma prática comum. Porém, há o problema que ocorre com alguns corantes alimentares, que além de não oferecerem nenhum valor nutritivo, podem causar reações tóxicas no metabolismo, ocasionando alergias, alterações no comportamento e carcinogenicidade. Desse modo, as indústrias estão investindo em pesquisas para modificar seus processos, substituindo os corantes artificiais de seus produtos por corantes naturais (FOOD BUSINESS NEWS, 2015).

Levando em consideração o risco à saúde desses corantes artificiais, o corante natural antocianina é estudado como uma alternativa de substituição. Porém, tem como desvantagem a sua baixa estabilidade térmica, precisando ser monitorado após processamento para garantir uma melhor conservação do aspecto sensorial dos produtos diminuindo a sua degradação. Por isso, é necessário compreender seu processo de degradação, buscando formas de aumentar sua estabilidade (LOPES et al., 2007).

Esse corante natural, antocianina, apresenta propriedades benéficas à saúde humana, além de propriedades farmacológicas, sendo utilizadas para fins terapêuticos. Já foram comprovados cientificamente seus efeitos anticarcinogênicos (HAGIWARA et al., 2001) também antioxidantes (WANG et al., 2000) e antivirais (KAPADIA et al., 1997).

Uma previsão do comportamento de degradação pode ser obtida por intermédio da simulação computacional, uma vez que esta é uma forma rápida, objetiva e econômica de determinar os perfis desejados em diferentes condições experimentais de operação.

Com objetivo de determinar a constante de degradação térmica e definir as funções termodinâmicas são realizados testes de degradação da antocianina em diferentes temperaturas, deduzido o modelo matemático fenomenológico, solucionado numericamente pelo método de Euler. A implementação computacional foi feita no software MatLab. O modelo matemático é validado comparando os dados experimentais com os simulados.

A aplicação de modelos para prever e interpretar parâmetros cinéticos, como a ordem e a taxa de reação, energia de ativação, entalpia, entropia e Gibbs, são essenciais para definir as trocas de qualidade que possam ocorrer ao longo do processamento térmico das antocianinas (AHMED et al., 2002; KARA; ERÇELEBI, 2013).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A investigação do problema foi realizada em duas fases. A primeira fase foi o levantamento de dados experimentais. Em seguida, na segunda fase realizou-se a dedução do modelo matemático fenomenológico do fenômeno de degradação das antocianinas do repolho roxo em batelada sob agitação discretizado pelo método de Euler. Após, implementou-se numericamente no software Matlab. Na sequência o modelo foi validado com os dados experimentais e determinada as constantes cinéticas de degradação.

2.1. Ensaios experimentais da extração e degradação da antocianina

Para realizar os experimentos de degradação térmica da antocianina realizou-se a etapa de extração do corante, o qual a matéria prima utilizada foi o repolho roxo e como solvente usou-se o ácido acético (CH_3COOH - 20%) juntamente com água deionizada.

O repolho roxo foi desfolhado por completo desprezando apenas as folhas menores. Em seguida lavou-se cada uma das folhas com cautela e retirou-se os talos e as nervuras centrais do vegetal, picou-se as folhas em tamanhos de pequenas placas delgadas.

Na extração das antocianinas é utilizado soluções tampão de McIlvaine, para a padronização do pH e diluição das amostras para posterior leitura no espectrofotômetro de UV visível. A solução tampão de McIlvaine foi preparada com 15,83mL de ácido cítrico 0,1M juntamente com 4,1mL de fosfato dissódico 0,1M. Fechando um volume de 20mL de solução tampão para a realização dos experimentos. De acordo com Xavier (2004), o pH adequado para realizar a leitura da absorbância das antocianinas se encontra entre 2,4 a 3,3. Portanto, adotou-se para este experimento um pH 3 ($\pm 0,3$) para a leitura das amostras. O solvente de extração empregado foi o ácido acético à 20% e para auxílio na conservação das amostras utilizou-se 0,1g.L⁻¹ de metabisulfito de sódio.

Em 10 erlenmeyers colocou-se 15g da amostra preparada de repolho roxo com 50mL de solução de extração (relação MR/VS de 0,3). Conduziu-se as amostras até o equipamento shaker incubadora com 150,2 rpm a temperatura de 27°C. Ao término, as amostras foram centrifugadas por 5 min e reservadas em frasco âmbar até suas análises.

A cor da antocianina foi determinada por espectrometria e segundo Brouilliard, et al. (1993), as mesmas têm uma intensa absorção na faixa de 520 a 560 nm (região visível). Assim, a determinação da concentração de antocianinas nas amostras utilizou-se a lei de Lambert-Beer realizando uma curva de calibração tomando como padrão o corante sintético vermelho congo com comprimento máximo de onda em 500 nm.

Logo, para os ensaios de degradação térmica da antocianina extraída do repolho roxo, foram utilizadas três temperaturas sendo 50, 70 e 90°C de forma a obter a constante cinética (k_c) para cada situação. Assim, preparou-se uma solução de 4mL de corante contendo antocianinas e posteriormente colocou-se em frascos com tampa de rosca e submeteu-se em um banho termostático as amostras às temperaturas de estudo. Retirou-se as mesmas periodicamente até atingir a metade das concentrações. Os pH das alíquotas foram ajustados em 3 ($\pm 0,3$) antes das análises no espectrofotômetro.

2.1. Modelagem matemática fenomenológica

O modelo matemático que descreve a degradação térmica da antocianina do repolho roxo com o tempo é baseado na lei de conservação da massa. Como hipóteses de trabalho, é considerado que o sistema é um taque perfeitamente agitado, as propriedades físicas e a temperatura são constantes e a cinética de degradação segue o modelo de potencia. Matematicamente, o modelo matemático é representado pelas equações 1 e 2.

$$\frac{dC_c}{dt} = -k_c C_c^n, \quad (1)$$

$$C_c(0) = C_{co} \quad (2)$$

Onde C_c é a concentração de antocianina, $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, C_{co} é a concentração inicial de antocianina, $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, k_c é a constante cinética de degradação, $(\text{m}^3/\text{mg})^{n-1}\cdot\text{h}^{-1}$ e n é a ordem da reação.

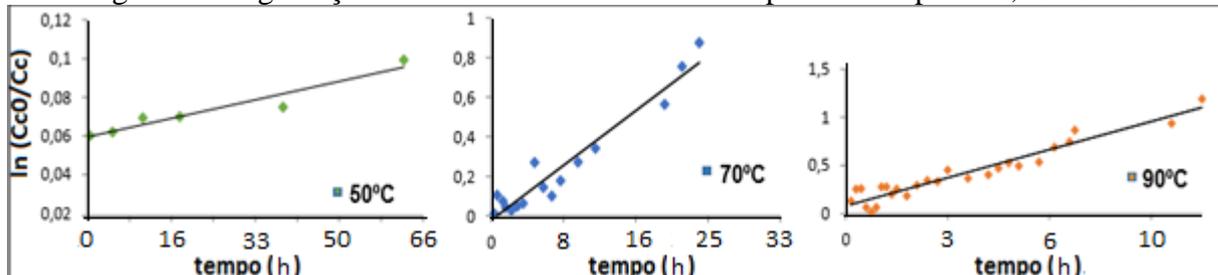
Em se tratando de um problema de valor inicial, foi utilizado o método de Euler e implementado no software Matlab 2014a (licença UNISOCIESC, número 965574).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método empregado para a análise dos dados cinéticos, tendo em vista a identificação da lei de velocidade da reação de degradação, foi o de meias-vidas. Os experimentos foram realizados até que a concentração inicial de antocianina reduz-se a metade, ou seja, atingissem o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) para cada temperatura estudada. Na Figura 1 são apresentados os gráficos para as temperaturas de 50, 70 e 90°C. Pode-se observar que as antocianinas

degradaram-se mais rapidamente com o aumento da temperatura, ocorrendo consequentemente o aumento dos valores de k_c .

Figura 1 - Degradação de antocianinas extraída do repolho roxo para 50,70 e 90°C



Em relação ao $t_{1/2}$ houve um aumento com o decréscimo da temperatura. Os valores da C_{c0} das soluções para cada uma das temperaturas estudadas, os $t_{1/2}$ e os valores k_c são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores C_{c0} , $t_{1/2}$, k_c e R^2 para as temperaturas estudadas

T(°C)	C_{c0} (mg/m ³)	$t_{1/2}$ (h)	k_c ((m ³ /mg) ⁿ⁻¹ .h ⁻¹)	R^2
50	80,12	36,32	0,0191	0,9265
70	76,08	27,04	0,0260	0,9331
90	113,88	18,66	0,0371	0,9525

A dependência da constante cinética da degradação térmica da temperatura segue a lei de Arrhenius. A Equação 3 traz a linearização da lei de Arrhenius, com essa equação são determinados o fator de frequência, k_0 , e a energia de ativação da reação de degradação (E), sendo seus valores respectivamente de $1,0310 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$ e $63,081 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\ln k_c = 17,537 - 16,639 \frac{1}{T} \quad (3)$$

A k_c e a E são utilizadas para calcular os valores da variação da entalpia (ΔH) nas temperaturas de 50, 70 e 90°C, obtendo os valores respectivos de 60,39 kJ/mol, 60,23 kJ/mol e 60,06 kJ/mol. Verifica-se que ocorre diminuição nos valores de ΔH com o aumento da temperatura. Isto demonstra que a energia a ser quebrada para chegar ao estado de transição é semelhante nas temperaturas analisadas e diminui com o aumento da temperatura. Mercali et al. (2015), no processo de degradação das antocianinas do extrato de acerola e Mercali et al. (2013) no mesmo processo de degradação em antocianinas do extrato de jabuticaba, observaram os mesmos padrões para a entalpia.

A energia livre de Gibbs para a degradação das antocianinas teve propensão a um aumento sutil com o aumento da temperatura em estudos e o sinal positivo para ΔG evidenciou a não espontaneidade da reação. Desse modo, para todas as temperaturas utilizadas no estudo da antocianina a reação de degradação não foi espontânea nas temperaturas de 50, 70 e 90°C. Mercali et al. (2013) obtiveram o mesmo padrão na degradação das antocianinas da polpa de acerola, com aquecimento entre 75 e 90°C.

Como já descrito anteriormente, os experimentos foram realizadas até atingir o $t_{1/2}$ nas temperaturas de 50, 70 e 90°C. Para a simulação computacional optou-se por um tempo maior, 120 h, a fim de verificar o comportamento do perfil dinâmico da antocianina com tempo superior ao de meia vida. O parâmetro livre no modelo matemático é a ordem da reação da degradação da antocianina, n . Para sua obtenção, o modelo matemático é otimizado através da comparação dos seus resultados de concentração de antocianina simulados ($C_{c_{sim}}$) com os valores obtidos experimentalmente ($C_{c_{exp}}$). Para a estimativa do parâmetro n é utilizado o método dos mínimos quadrados, como mostra a Equação (4). Na Figura 2 é mostrado que o valor ótimo do parâmetro n , ou seja, onde o *Erro* é zero, para 50°C, 70°C e 90°C é respectivamente de 0,7, 0,98 e 1,16.

$$Erro = (C_{c_{exp}} - C_{c_{sim}})^2 \quad (4)$$

Figura 2 - Otimização dos valores do parâmetro n para 50°C, 70°C e 90°C.

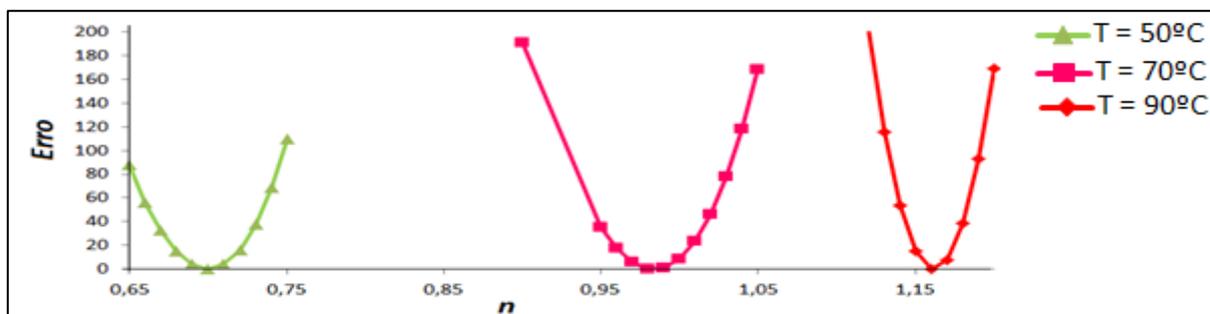
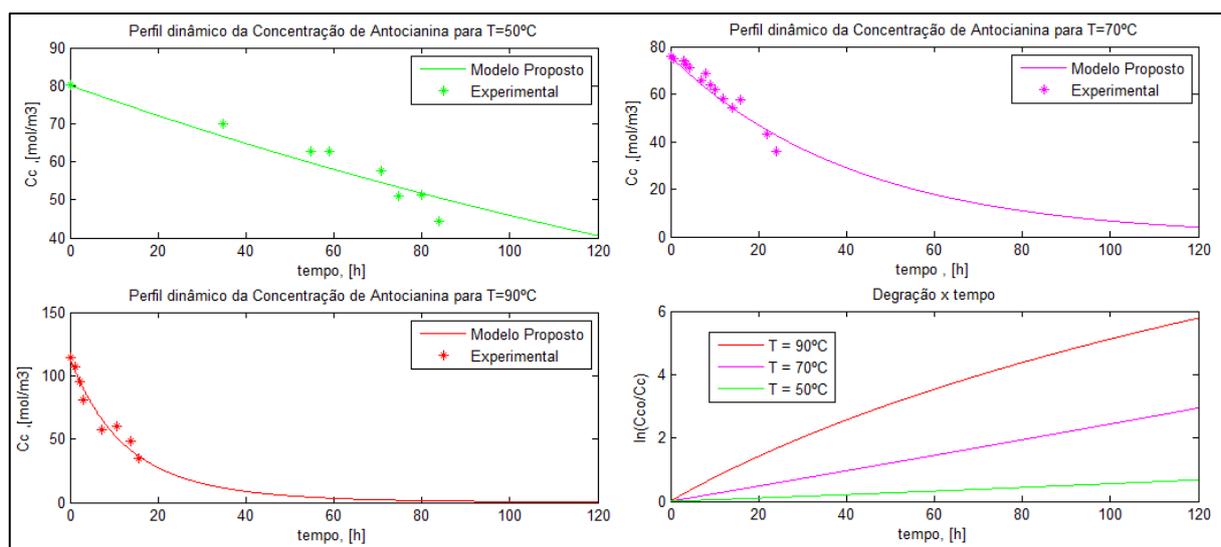


Figura 3 – Perfil da concentração de Antocianina para temperatura: (a) 50°C, (b) 70°C, (c) 90°C e (d) Influência da temperatura na degradação com o tempo.



A Figura 3 ((a), (b) e (c)) apresenta os pontos experimentais obtidos até $t_{1/2}$ e o perfil dinâmico da concentração de antocianina simulado computacionalmente com a ordem de reação estimada de 0,68, 0,98 e 1,16 para as temperaturas de 50°C, 70°C e 90°C respectivamente. Na Figura 2 (d) são apresentados os perfis da evolução da degradação da

antocianina em função do tempo, é nítido que com o aumento da temperatura também aumenta a velocidade de degradação da antocianina. Com este tempo de simulação, somente na temperatura de 50°C a degradação térmica estabilizou-se.

4. CONCLUSÃO

Por meio da pesquisa experimental e da simulação computacional foi possível prever o comportamento da degradação térmica das antocianinas do repolho roxo, constatando que a taxa de degradação de antocianinas aumenta à medida que a temperatura aumenta. Das análises experimentais foi possível caracterizar a reação de degradação das antocianinas como endotérmica e não espontânea, verificando que a variação negativa da entropia evidenciou que o estado de transição das moléculas de antocianinas é mais organizado estruturalmente. A ordem, a constante cinética de degradação das antocianinas do repolho roxo e os tempos de meia-vida são respectivamente 0,68, 0,0191 $((\text{m}^3/\text{mg})^{\text{n-1}} \cdot \text{h}^{-1})$ e 36,32 h para 50°C, 0,98, 0,0260 $((\text{m}^3/\text{mg})^{\text{n-1}} \cdot \text{h}^{-1})$ e 27,04 h para 70°C e 1,16, 0,0371 $((\text{m}^3/\text{mg})^{\text{n-1}} \cdot \text{h}^{-1})$ e 18,66 h para 90°C.

5. REFERÊNCIAS

FOOD BUSINESS NEWS. **Mondelez to remove artificial colors, flavors by 2020.** Foodbusinessnews.net.2015

HAGIWARA, Akihiro; **Pronounced inhibition by a natural anthocyanin, purple corn color, of 2-amino-16-phenylimidazol (4,5-b) pyridine (PhIP)-associated colorectal carcinogenesis in male F344 rats pretreated with 1,2-dimethylhydrazine.** Cancer Letters, v. 171, n. 1, p. 17-25, agosto. 2001.

KAPADIA, G.J.; BALASUBRAMANIAN, V.; TOKUDA, H.I.; WASHINA, A.; NISHINO, H. **Inhibition of 12 Otetradecanoylphorbol- 13-acetate induced Epstein virus early antigen activation by natural colorants.** Cancer Letters, Oxford, v.115, n.2, p.173-178. 1997.

LOPES Toni Jefferson; XAVIER Marcelo Fonseca; QUADRI Mara Gabriela Novy; QUADRI Marinho Bastos. **Antocianinas: uma breve revisão das características estruturais e da estabilidade.** R. Bras. Agrociência, Pelotas, v.13, n.3, p. 291-297, jul./set. 2007.

MERCALI, G. D. et al. **Evaluation of non-thermal effects of electricity on anthocyanin degradation during ohmic heating of jabuticaba (Myrciaria cauliflora) juice.** Food Chemistry, v.171, p.200-206, 2015.

MERCALI, G. D. et al. **Degradation kinetics of anthocyanins in acerola pulp: Comparison between ohmic and conventional heat treatment.** Food Chemistry, v.136, p.853-857, 2013.

WANG, C.J. **Protective effect of Hibiscus anthocyanins against tert-butyl hidroperoxideinduced hepatic toxicity in rats.** Food and Chemical Toxicology, Oxford, v.38, n.5, p.411-416, 2000.

XAVIER, M. F. **Estudo da Extração de Antocianinas em Colunas Recheadas.** Florianópolis: UFSC, 2004. 120 p. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.