



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DEIZI VANESSA PERON

DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DAS
ANTOCIANINAS DE ESPÉCIES DISPONÍVEIS NA REGIÃO SUL E AVALIAÇÃO DA
CAPACIDADE ANTIOXIDANTE PRÉ E PÓS-PROCESSO

RIO GRANDE - RS

2015

Deizi Vanessa Peron

DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DAS
ANTOCIANINAS DE ESPÉCIES DISPONÍVEIS NA REGIÃO SUL E AVALIAÇÃO DA
CAPACIDADE ANTIOXIDANTE PRÉ E PÓS-PROCESSO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal do Rio Grande – FURG
como requisito parcial para obtenção do título
de Mestre em Engenharia Química

Orientadora: Prof. Dra. Francine Silva Antelo

Rio Grande – RS

2015

P453d

Peron, Deizi Vanessa.

Determinação da cinética de degradação térmica das antocianinas de espécies disponíveis na região sul e avaliação da capacidade antioxidante pré e pós-processo / Deizi Vanessa Peron. - 2015.

72 f.

Dissertação (mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande/FURG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Rio Grande/RS, 2015.

Orientadora: Dra. Francine Silva Antelo.

1. Antocianinas. 2. *Vitis vinifera* L. Brasil. 3. *Euterpe edulis martius*.
4. Cinética de degradação térmica. I. Antelo, Francine Silva. II. Título.

CDU 66.0

Catálogo na fonte: Bibliotecária Claudia Maria Gomes da Cunha CRB10/1942

AGRADECIMENTOS

São muitas as pessoas que gostaria de citar para declarar minha gratidão, pelo apoio, torcida ou pela participação efetiva no trabalho, que sem estas não seria possível chegar até aqui...

Primeiramente agradeço aos meus pais, Victor e Inês, minha nona Terezina, por serem meus maiores incentivadores e por sempre acreditarem nos meus sonhos. Aos meus irmãos Alexsandro e André e minhas cunhadas Angélica e Hellen. Serei imensamente grata a vocês por tudo.

Ao meu namorado William pelo apoio, compreensão, paciência e principalmente amor.

A minha orientadora Francine, pela oportunidade e por ter acreditado em mim. Obrigada pela orientação prestada, pela compreensão e ajuda nos momentos em que mais precisei, apesar de todos os imprevistos e problemas enfrentados nessa fase e por nunca ter desistido de mim.

Sou eternamente grata.

Não poderia faltar o agradecimento a Marcia Victória, que com seus braços me segurou forte, me mostrando rumos, mesmo quando não sabia para onde ir, por todo o suporte, ajuda e a valiosa amizade como também por me incluir em sua família.

À minha amiga Sara, por toda a ajuda fornecida durante o trabalho, na qual só ela sabe o quanto foi importante e que também me deu muita luz nessa caminhada, sendo de suma importância todo o apoio prestado, jamais esquecerei, sendo desde amiga até minha médica.

Um agradecimento especial também a minha amiga Rosiele, que deu um novo rumo em minha vida e foi de crucial importância.

Aos meus amigos distantes, mas que sempre farão parte da minha história: Gidiane, Alexandre, Ana Katiuce, Beatriz, por todos os momentos de angústia e alegrias compartilhados. Vocês são muito especiais, estarão sempre em meu coração e pensamento...

Aos meus amigos feitos nessa fase FURG: Clarissa, Mariana, Mauricio, Vini, Marcolin, Bruna, Vidal, Luiza, William, Juliana, Lais, Claudinha (pelas incansáveis buscas por artigos antigos e me livrar dos commut), a nossa querida Gi pelas traduções tão importantes. Como também todos os funcionários que nunca mediram esforços para me ajudar. As minhas

colegas de mestrado e amigas: Mônica, Nathalia, Franciele, Rosiele, Tuanny, Sabrina.

Conhecer vocês já fez com que o mestrado valesse a pena.

Aos meus amigos mais parceiros da minha vida: Rosiele, Fran, Pati, Jéssica, Bia, Michel, Pierre, Andrew, Diego, Léo, Otávio, Marcelo, Margie, Rodrigo, Barbara. Que nos meus piores momentos, conseguiam me fazer sorrir.

Aos professores: Marcelo, Manoel, Juliana, Neusa e Toni pela disposição e ajuda prestada.

À FAPERGS pelo financiamento da pesquisa.

À FURG, Campus Carreiros e Campus Santo Antônio da patrulha por possibilitarem minha formação.

E a todos aqueles que, direta ou indiretamente, acreditaram e incentivaram a conclusão de mais esse sonho.

“O destino não é uma questão de sorte, é uma questão de escolha. Não é algo para se esperar, é algo para se conquistar.”

(William Jennings Bryan)

RESUMO

As antocianinas são corantes encontrados em vegetais, responsáveis pela coloração de folhas, flores e frutos. O interesse envolvendo os estudos cinéticos das frutas da *Vitis Vinífera L. Brasil* (Uva Brasil) e da *Euterpe edulis martius* (Juçara), é devido às perspectivas de uso desses pigmentos como corantes com aplicação nos mais variados segmentos das indústrias, como alimentício, cosméticos e farmacêuticos. O presente trabalho teve como objetivo determinar a cinética de degradação térmica das antocianinas extraídas de *Euterpe edulis martius* e *Vitis vinífera L. Brasil* no intervalo de temperaturas de 50 a 90°C, definindo as funções termodinâmicas envolvidas em cada processo, assim como avaliar a capacidade antioxidante de cada espécie antes do processamento térmico e após a meia-vida. Um modelo de primeira ordem foi aplicado à degradação das antocianinas de ambas as espécies entre 50 e 90°C. Com o incremento da temperatura de degradação térmica das antocianinas, houve um aumento na constante de degradação térmica e consequentemente uma redução da meia-vida, com valores de k_d e $t_{1/2}$ para *Vitis vinífera L. Brasil* de 0,205 s⁻¹ e 94,11 h, respectivamente, para a temperatura mínima estudada de 50°C e de 9,087 s⁻¹ e 2,12 h nessa ordem, para a temperatura máxima, 90°C. Já, para *Euterpe edulis martius*, os valores de k_d e $t_{1/2}$ foram de 0,047 s⁻¹ e 412,63 h respectivamente, para a temperatura mínima estudada de 50°C e de 2,140 s⁻¹ e 8,99 h nessa ordem, para a temperatura máxima estudada de 90°C. Ainda, observou-se que a degradação térmica das antocianinas da *Vitis vinífera L. Brasil* ocorre mais rapidamente quando comparada ao processo degradativo das antocianinas de *Euterpe edulis martius* e, consequentemente, as meias-vidas foram menores para a *Vitis vinífera L. Brasil*. As energias de ativação para os processamentos térmicos foram de 92,23 kJ/mol para as antocianinas de *Vitis vinífera L. Brasil* e para as antocianinas de *Euterpe edulis martius* de 93,62 kJ/mol. Termodinamicamente, a variação da entalpia entre 50 e 90°C permitiu verificar que a reação de degradação das antocianinas de ambas as espécies foi endotérmica, assim como não espontânea, de acordo com a variação da energia livre de Gibbs positiva obtida. A variação negativa da entropia evidenciou que o estado de transição das moléculas de antocianinas é mais organizado estruturalmente. A atividade antioxidante das duas frutas foi comprovada a partir dos métodos DPPH, que atingiu uma concentração de 45,81 e 88,00 µg/mL, ABTS de 480,32 e 64,53 µM Trolox/g de fruta fresca, FRAP de 378,57 e 233,39 µM FeSO₄/g de polpa de fruta e da metodologia de Fenólicos Totais, atingindo de 2,79 e 29,00 mg ac. galico /g de polpa de fruta, para *Vitis vinífera L. Brasil* e *Euterpe edulis martius*, nessa ordem. Após a meia-vida para os extratos submetidos a tratamento térmico à 90°C, houve uma redução na capacidade antioxidante de 15,06 e 26,05% para a metodologia DPPH, 14,31 e 21,43% para o ABTS, 8,21 e 4,17% para o FRAP e 11,38 e 3,86% para a metodologia de Fenólicos Totais, para a *Vitis vinífera L. Brasil* e *Euterpe edulis martius*, respectivamente, mantendo ainda um relevante potencial antioxidante.

Palavras-chaves: *Vitis vinífera L. Brasil*; *Euterpe edulis martius*; antocianinas; degradação.

ABSTRACT

Anthocyanins are found in vegetable dyes, responsible for the color of leaves, flowers and fruits. The interest involving the kinetic studies of the fruit of *Vitis vinifera L. Brasil* (grape Brasil) and *Euterpe edulis martius* (Juçara) is because the prospects for use of these pigments for coloring with application in various sectors of industries such as food, cosmetics and pharmaceuticals. This study aims to determine the thermal degradation kinetics of anthocyanins extracted from *Vitis vinifera L. Brasil* and *Euterpe edulis martius* in the temperature range 50-90°C. Defining the thermodynamic functions involved in each case as well as to characterize the bioactive compounds of each species before and after thermal processing half-life. A first order model was applied to the degradation of anthocyanins of both species between 50 and 90 ° C. With the increase of the thermal degradation temperature of anthocyanins, there was a steady increase in thermal degradation and thus a reduction of half-life, with k_d values and $t_{1/2}$ were *Vitis vinifera L. Brasil* 0.205 s⁻¹ and 94.11 h respectively, the lowest temperature studied from 50°C and 9.087 s⁻¹ and 2.12 h in this order, the maximum temperature values 90°C. As for *Euterpe edulis martius*, k_d values $t_{1/2}$ was 0.047 s⁻¹ and 412.63 hours respectively, for the studied temperature of 50°C and 2,140 s⁻¹ and 8.99 h in this order the maximum temperature studied 90 ° C. Furthermore, it was observed that the thermal degradation of anthocyanins *Vitis vinifera L. Brasil* occurs more rapidly as compared with the *Euterpe edulis martius* and therefore half-lives were shorter for *Vitis vinifera L. Brasil*. The activation energy for the thermal processing were 92.23 kJ/mol for anthocyanins *Vitis vinifera L. Brasil* and anthocyanins *Euterpe edulis martius* 93.62 kJ/mol. Thermodynamically, the change in enthalpy between 50 and 90°C showed that the anthocyanins from the degradation reaction of both species was not spontaneous and endothermic in accordance with the change in Gibbs free energy obtained positive. The negative change of entropy showed that the transitional state of anthocyanin molecules is more structurally organized. The antioxidant activity of the two fruit was proven from the DPPH methods, which reached a concentration of 45.81 and 88.00 µg/mL, ABTS 480.32 and 64.53 µM Trolox / g of fresh fruit, FRAP 378.57 and 233.39 µM FeSO₄ / g of fruit pulp and the methodology of Total Phenolic, reaching 2.79 and 29.00 mg ac. Gallic / g of fruit pulp, *Vitis vinifera L. Brasil* and *Euterpe edulis martius*, in that order. After the half-life for the extracts subjected to heat treatment at 90°C, there was a reduction in the antioxidant capacity of 15.06 and 26.05% for the DPPH method, and 14.31 to 21.43% ABTS, 8.21 and 4.17% for FRAP and 11.38 and 3.86% for the methodology of Total Phenolic, *Vitis vinifera L. Brasil* and *Euterpe edulis martius*, respectively, keeping still a relevant potential activity.

Keywords: *Vitis vinifera L. Brasil*; *Euterpe edulis martius*; anthocyanins; degradation.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - William Henry Perkin e o corante malveína, nome inspirado na flor de malva | 18 |
| Figura 2 - Estrutura química das antocianinas | 21 |
| Figura 3 - Frutos da <i>Vitis vinifera L. Brasil</i> | 25 |
| Figura 4 - Frutos da <i>Euterpe edulis martius</i> | 26 |
| Figura 5 - Possível mecanismo de degradação térmica das antocianinas | 28 |
| Figura 6 - Degradação das antocianinas de <i>Vitis vinifera L. Brasil</i> durante aquecimento de 50, 60, 70, 80 e 90°C..... | 42 |
| Figura 7 - Degradação das antocianinas de <i>Euterpe edulis martius</i> durante aquecimento de 50, 60, 70, 80 e 90°C..... | 42 |
| Figura 8 - Dados experimentais das constantes de degradação térmica (k_d) em função da temperatura para o cálculo da energia de degradação (E_d) através da equação de Arrhenius para <i>Vitis vinifera L. Brasil</i> | 45 |
| Figura 9 - Dados experimentais das constantes de degradação térmica (k_d) em função da temperatura para o cálculo da energia de degradação (E_d) através da equação de Arrhenius para <i>Euterpe edulis martius</i> | 46 |
| Figura 10 - Dados experimentais de D, para o cálculo do valor z, para os extratos de antocianinas de <i>Vitis vinifera L Brasil</i> | 48 |
| Figura 11 - Dados experimentais de D, para o cálculo do valor z, para os extratos de antocianinas de <i>Euterpe edulis martius</i> | 48 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Estrutura, nomes e fontes na natureza das principais antocianinas..... | 22 |
| Tabela 2 - Estado da arte com dados calculados para constante de degradação (k_d), meia-vida ($t_{1/2}$), energia de ativação (E_a), entalpia, entropia e Gibbs | 35 |
| Tabela 3 - Estado da arte com dados calculados para AA pelas metodologias pela redução do radical ABTS, FRAP, DPPH e por fenólicos totais..... | 36 |
| Tabela 4 - Valores das constantes cinéticas de degradação térmica (k_d), meia-vida ($t_{1/2}$) para o extrato de <i>Vitis vinífera L. Brasil</i> e <i>Euterpe edulis martius</i> para cada temperatura estudada.. | 43 |
| Tabela 5 - Valores de energia de ativação da reação de degradação (E_a) e fator de frequência (A) para antocianinas de <i>Vitis vinífera L. Brasil</i> e <i>Euterpe edulis martius</i> | 46 |
| Tabela 6 - Valores experimentais do tempo de redução decimal (D) para <i>Vitis vinífera L. Brasil</i> , nas temperaturas avaliadas..... | 47 |
| Tabela 7 - Valores calculados de coeficiente de temperatura (Q_{10}) e valor z para os extratos de antocianinas de <i>Vitis vinífera L. Brasil</i> | 47 |
| Tabela 8 - Valores experimentais do tempo de redução decimal (D), para <i>Euterpe edulis martius</i> , nas temperaturas avaliadas | 47 |
| Tabela 9 - Valores calculados de coeficiente de temperatura (Q_{10}) e valor z para os extratos de antocianinas de <i>Euterpe edulis martius</i> | 48 |
| Tabela 10 - Funções termodinâmicas para as antocianinas de <i>Vitis vinífera L. Brasil</i> | 50 |
| Tabela 11 - Funções termodinâmicas para as antocianinas de <i>Euterpe edulis martius</i> | 50 |
| Tabela 12 – Capacidade antioxidante dos extratos de antocianinas de <i>Vitis vinífera L. Brasil</i> | 52 |
| Tabela 13 - Capacidade antioxidante dos extratos de antocianinas de <i>Euterpe edulis martius</i> | 52 |
| Tabela 14- Dados fornecidos pela literatura da capacidade antioxidante pela metodologia de fenólicos totais para <i>Euterpe edulis martius</i> | 53 |
| Tabela 15 - Dados fornecidos pela literatura da capacidade antioxidante pela metodologia de fenólicos totais para <i>Vitis vinífera L. Brasil</i> | 53 |
| Tabela 16 - Dados fornecidos pela literatura da capacidade antioxidante pela metodologia de redução do radical livre DPPH para <i>Euterpe edulis martius</i> | 54 |
| Tabela 17 - Dados fornecidos pela literatura da capacidade antioxidante pela metodologia de redução do radical livre DPPH para <i>Vitis vinífera L. Brasil</i> | 54 |
| Tabela 18 - Dados fornecidos pela literatura da capacidade antioxidante pela metodologia de redução do radical livre ABTS para <i>Euterpe edulis martius</i> | 55 |
| Tabela 19 - Dados fornecidos pela literatura da capacidade antioxidante pela metodologia de redução do radical livre ABTS para <i>Vitis vinífera L. Brasil</i> | 55 |
| Tabela 20 - Dados fornecidos pela literatura da capacidade antioxidante pela metodologia de redução do ferro para <i>Euterpe edulis martius</i> | 56 |
| Tabela 21 - Dados fornecidos pela literatura da capacidade antioxidante pela metodologia de redução do ferro para <i>Vitis vinífera L. Brasil</i> | 56 |
| Tabela 22 - Percentual de redução da atividade antioxidante para os extratos de antocianinas após degradação à 90°C..... | 57 |

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

| | |
|-----------------------------|--|
| A | Fator de frequência [s^{-1}] |
| AA | Atividade antioxidante |
| ABTS | Ácido 2,2'-azinobis-3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico |
| AntT | Concentração de antocianinas [mg de cianidina-3-glucosídeo.100g de amostra ⁻¹] |
| C_A | Concentração do composto A [$mg.mL^{-1}$] |
| C_{A0} | Concentração inicial do composto A [$mg.mL^{-1}$] |
| D | Tempo de redução decimal [$^{\circ}C$] |
| DPPH | 2,2-difenil-1-picril-hidrazina |
| E_d | Energia de ativação da reação de degradação [$J.gmol^{-1}$] |
| FRAP | Poder antioxidante de redução do ferro |
| h | Constante de Planck [$J.s$] |
| HCl | Ácido clorídrico |
| k_b | Constante de Boltzmann [$J.K^{-1}$] |
| k_d | Constante de degradação térmica [s^{-1}] |
| k_{dT1} | Constante cinética de degradação em relação à temperatura T_1 [s^{-1}] |
| k_{dT2} | Constante cinética de degradação em relação à temperatura T_2 [s^{-1}] |
| $PM_{cianida-3-glicosídeo}$ | Peso Molecular da cianidina-3-glicosídeo [$g.mol^{-1}$] |
| Q_{10} | Coefficiente de temperatura [adimensional] |
| R | Constante dos gases ideais [$J.gmol^{-1}.K^{-1}$] |
| t | Tempo [s] |
| T | Temperatura [K] |
| T_1 | Temperatura 1 [$^{\circ}C$] |
| $t_{1/2}$ | Meia-vida [s] |
| T_2 | Temperatura 2 [$^{\circ}C$] |
| z | Valor z [$^{\circ}C$] |
| ΔG | Varição da energia livre de Gibbs [$kJ.mol^{-1}$] |
| ΔH | Varição da entalpia [$kJ.mol^{-1}$] |

| | |
|---------------|---|
| ΔS | Variação da entropia [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$] |
| ε | Coeficiente de extinção [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$] |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 14 |
| 1.1 | Objetivos..... | 15 |
| 1.1.1 | Gerais..... | 15 |
| 1.1.2 | Específicos..... | 16 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 17 |
| 2.1 | Importância da cor..... | 17 |
| 2.2 | Corantes alimentícios..... | 17 |
| 2.2.1 | Corantes sintéticos..... | 19 |
| 2.2.2 | Corantes naturais..... | 19 |
| 2.3 | Compostos fenólicos..... | 20 |
| 2.3.1 | Antocianinas..... | 21 |
| 2.3.2 | Fontes de antocianinas..... | 24 |
| 2.4 | Cinética e degradação da cor..... | 27 |
| 2.5 | Termodinâmica do processo degradativo..... | 31 |
| 2.6 | Caracterização biológica..... | 33 |
| 2.7 | Estado da arte..... | 34 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 37 |
| 3.1 | Captação da matéria-prima e extração das antocianinas..... | 37 |
| 3.2 | Determinação da cinética de degradação..... | 37 |
| 3.3 | Concentração de antocianinas totais..... | 38 |
| 3.4 | Constante cinética de degradação..... | 38 |
| 3.5 | Meia-vida..... | 38 |
| 3.6 | Energia de Ativação da reação de degradação..... | 39 |
| 3.7 | Tempo de redução decimal..... | 39 |
| 3.8 | Coeficiente de temperatura..... | 39 |
| 3.9 | Valor z..... | 39 |
| 3.10 | Entalpia, Entropia e Energia Livre de Gibbs..... | 39 |
| 3.11 | Atividade antioxidante..... | 39 |
| 3.11.1 | Atividade antioxidante total pela captura do radical livre DPPD..... | 39 |
| 3.11.2 | Atividade antioxidante total pela captura do radical livre ABTS..... | 40 |
| 3.11.3 | Atividade antioxidante total pelo método de redução do ferro (FRAP)..... | 40 |
| 3.11.4 | Fenólicos totais..... | 40 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.11.5 | Análise estatística..... | 40 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 42 |
| 4.1 | Determinação da cinética de degradação dos extratos de antocianinas | 42 |
| 4.2 | Análise termodinâmica do processo de degradação de antocianinas..... | 50 |
| 4.3 | Avaliação da atividade antioxidante | 52 |
| 5 | CONCLUSÃO..... | 58 |
| 6 | SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 59 |
| 7 | REFERÊNCIAS..... | 60 |

1 INTRODUÇÃO

A cor é um importante atributo relacionado ao apelo visual e à qualidade de produtos alimentícios (REYES et al., 2007). Entre a textura, o valor nutricional e a cor, essa última se destaca como um dos mais importantes atributos sensoriais de um alimento (SAYAR e ÖZDEMIR, 1998). Dessa forma, admite-se que a qualidade e a quantidade de pigmentos presentes em um produto alimentício são essenciais na sua aceitação comercial (MORAIS et al., 2002).

Inicialmente, corantes artificiais vinham satisfazendo as necessidades das indústrias alimentícias. Contudo, a substituição por corantes naturais tem sido fortemente defendida, sobretudo pela consciência dos consumidores, que cada vez mais buscam produtos com maior benefício à saúde (BARROS e STRINGHETA, 2006). Apesar dos corantes sintéticos apresentarem menor custo de produção, maior estabilidade além de maior capacidade tintorial, um ponto a ser levado em consideração, é que a cada ano que passa o número de aditivos sintéticos permitidos para a utilização na indústria de alimentos diminui (FRANCIS, 1989).

No Brasil em 07/08/1987, a Divisão Nacional de Vigilância Sanitária de Alimentos, pela portaria número 17, proibiu a utilização de alguns corantes sintéticos, como o Laranja GCN, Escarlate GN, Vermelho Sólido E, Azul de Indatreno e o Amarelo Ácido, mantendo apenas a permissão para a utilização para a Tartrazina, Vermelho 40, Ponceau 4R, Indigotina, Eritrosina, Amarantho ou Bordeaux, Azul Brillhante FCF e o Amarelo Crepúsculo (ANVISA, 2010). Com isso, a demanda por pesquisas para buscar e caracterizar corantes alimentícios a partir de fontes naturais vem crescendo, no intuito de minimizar ou eliminar a dependência da indústria alimentícia com os corantes sintéticos.

Entre os corantes naturais, destacam-se as antocianinas, que compõem o maior grupo de pigmentos hidrossolúveis do reino vegetal (BRIDLE e TIMBERLAKE, 1997). Fazem parte do grupo dos flavonoides, compostos fenólicos caracterizados pelo núcleo básico flavílio (cátion 2-fenilbenzopirílio), é composto por dois anéis aromáticos que são unidos por uma unidade de três carbonos e condensada por um oxigênio (FRANCIS, 1989).

Antocianinas estão presentes em frutas e legumes como uva, maçã, acerola, jabuticaba, açaí, amora, morango, framboesa, groselha, batata doce, repolho roxo, como também em flores, conferindo a estas cores atraentes (WANG e STONER, 2008).

Falcão (2003) citam diversos trabalhos que demonstram que esses pigmentos apresentam atividade anticarcinogênica (HAGIWARA et al., 2001; KAPADIA et al., 1997), antioxidante (WANG et al., 2000) e antiviral (KAPADIA et al., 1997) e essas propriedades são associadas aos alimentos que as contém. Como a exemplo do consumo de derivados de uva, principalmente o suco, o vinho e a farinha desidratada de casca de uva, que é comumente relatado como benéfico à saúde pelo poder antioxidante proporcionado.

Contudo, a indústria alimentícia tem encontrado dificuldades quando busca utilizar as antocianinas como pigmento devido a sua baixa estabilidade. A dependência das condições de processamento, como o pH, luz, oxigênio, enzimas e a temperatura, afetam significativamente a degradação da cor das antocianinas (MARKAKIS, 1982).

Sendo a cor um importante atributo na aparência, processamento e aceitabilidade de alimentos, a excessiva descoloração causada durante um processo térmico pode comprometer a comercialização do produto (CORZO et al., 2006). Dessa forma, minimizar as perdas de pigmento durante o processamento é uma preocupação primária para a indústria alimentícia. No processo industrial, faz-se necessário o monitoramento contínuo dessa troca de cor de forma a garantir a qualidade do produto (SHAO-QIAN et al., 2011).

Diante disso, a caracterização cinética a partir de estudos experimentais e a aplicação de modelos para prever e interpretar parâmetros cinéticos, como a ordem de reação, taxa de reação, energia de ativação, entalpia, entropia e Gibbs, tornam-se essenciais para prever as trocas de qualidade que podem ocorrer durante o processamento térmico das antocianinas (AHMED et al., 2002; KARA e ERÇELEBI, 2013). Essa troca de qualidade não inclui só a cor, mas também a manutenção das suas propriedades funcionais.

Nesse cenário pré-estabelecido, se inserem os avanços na caracterização do processo degradativo das antocianinas, na caracterização termodinâmica dos processos e na manutenção das propriedades bioativas como as principais contribuições a serem fornecidas com o desenvolvimento desse trabalho.

1.1 Objetivos

1.1.1 Gerais

O presente trabalho teve como objetivo determinar a cinética de degradação térmica das antocianinas extraídas de *Euterpe edulis martius* e das cascas de *Vitis vinífera L. Brasil* no intervalo de temperaturas de 50 a 90°C, assim como definir as funções termodinâmicas

envolvidas em cada processo e avaliar o comportamento da atividade antioxidante de cada espécie antes do processamento térmico e após a sua meia-vida.

1.1.2 Específicos

- Determinar o modelo da cinética de degradação térmica das antocianinas, definindo as constantes cinéticas de degradação (k_d) e a meia-vida ($t_{1/2}$), para as temperaturas de 50, 60, 70, 80 e 90°C, assim como o coeficiente de temperatura (Q_{10}), o tempo de redução decimal (D), o valor z e ainda a energia de ativação (E_d) da reação de degradação da cor;
- Determinar as funções termodinâmicas de ativação, energia livre de Gibbs (ΔG), entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) para o processamento em cada temperatura proposta;
- Determinar e comparar a atividade antioxidante e teor de fenólicos dos extratos pré-processamento térmico e após a meia-vida para a temperatura de 90°C.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Importância da cor

A cor está associada a vários aspectos em nossas vidas e é um ponto que influencia muito as decisões do dia-a-dia, o que inclui os alimentos. Fatores como aparência e características sensoriais estão diretamente ligados à cor do produto, colaborando muito para a decisão do consumidor em adquiri-lo ou não (BARROS e STRINGHETA, 2006).

Segundo Constant et al. (2002), os órgãos sensitivos humanos são responsáveis por capturar 87% de sua percepção pela visão, 9% pela audição e o restante, 4%, por meio do olfato, paladar e tato. Desta forma, a cor é uma característica que exerce fundamental importância na indução da sensação global resultante de outras características, como o sabor, o aroma e a textura dos alimentos.

Dadas estas considerações, a aparência do alimento pode exercer um efeito estimulante como também inibidor de apetite (CONSTANT et al., 2002) e essa mesma aparência tem um papel fundamental para a aceitação dos produtos pelo consumidor, como a exemplo de um refrigerante de laranja, que sem corantes ficaria com aparência de água com gás, o que dificultaria a aceitação pelos consumidores devido à ausência da coloração associada à fruta (LOPES et al., 2007).

É comum que haja a associação de determinadas cores com determinados sabores. Por isso, a cor dos alimentos tem a capacidade de influenciar na percepção do sabor em quase tudo, da sobremesa até o vinho. As indústrias fazem a adição de cor aos seus produtos no intuito de que os mesmos tenham cores similares as naturais, como a adição de corante vermelho em um glacê de cereja, sendo que a sua verdadeira cor é bege (NETTO, 2009).

2.2 Corantes alimentícios

Há muitos anos o homem colore seus alimentos para que eles se tornem mais atrativos e saborosos. No princípio, a maioria dessas substâncias, como os condimentos e especiarias, tinham a função de colorir os alimentos, mas com o passar dos anos, essas especiarias foram substituídas gradativamente por outras substâncias, sendo algumas sintéticas (REYES et al., 1996).

Em 1856, William Henry Perkin, sintetizou o primeiro corante alimentício, a malva ou malveína. A Figura 1 mostra o corante e a planta utilizada juntamente com seu sintetizador.

Até então, todos os corantes para alimentos eram extraídos de vegetais comestíveis, de extratos de origem animal ou vegetal normalmente não consumidos (BARROS e BARROS, 2010).

Figura 1 - William Henry Perkin e o corante malveína, nome inspirado na flor de malva



Fonte: Barros e Barros, 2010.

Em 1906, nos Estados Unidos, surgiu a primeira legislação em relação à utilização de corantes na indústria alimentícia, sendo que somente sete deles foram autorizados. No final do século XIX, mais de 90 corantes já eram utilizados pelas indústrias de alimentos, sendo que até o início do século XX, mais de 700 corantes estavam disponíveis para uso, oferecendo cores intensas por baixo custo (BARROS e BARROS, 2010).

É considerado como um corante a substância ou a mistura de substâncias que possuem a propriedade de conferir ou intensificar a coloração de alimentos (e bebidas). Os corantes permitidos para o uso neste segmento são classificados em (ANVISA, 1977):

- Corante orgânico natural: aquele obtido a partir de vegetais ou, eventualmente de animais, cujo princípio tenha sido isolado com o emprego de processo tecnológico adequado;
- Corante orgânico artificial: aquele obtido a partir da síntese orgânica, utilizando processos tecnológicos adequados e não encontrados em produtos naturais;
- Corante orgânico sintético idêntico ao natural: é aquele que a estrutura química é semelhante a do princípio isolado do corante orgânico natural;
- Corante inorgânico ou pigmento: obtido de substâncias minerais e submetido a processos de elaboração e purificação adequados ao seu emprego em alimentos;
- Caramelo: corante natural que é obtido pelo aquecimento de açúcares a temperaturas maiores que a do seu ponto de fusão.

2.2.1 Corantes sintéticos

Os corantes sintéticos são amplamente utilizados para variados fins, como aplicações em alimentos, fármacos e tecidos, principalmente por apresentarem alta estabilidade as suas mais variadas condições de uso (TURKER e ERDOGDU, 2006). Fazem parte da classe dos aditivos, que não possuem valor nutritivo. São introduzidos nos alimentos e bebidas com a única função de conferir cor, fazendo com que eles se tornem mais atrativos (REIDEL, 1987).

Os também chamados corantes artificiais fornecem uma ampla gama de cores, proporcionando praticamente todas as tonalidades do espectro visível de cor. Sua maioria apresenta alta estabilidade com relação à luz, oxigênio, calor e pH, uniformidade na cor conferida e alto poder tintorial. Contudo, apesar dessas vantagens, a sua substituição por corantes naturais vem aumentando progressivamente (NETTO, 2009).

Com a utilização cada vez maior desse tipo de aditivo, os países começaram a estabelecer legislações para fazer o controle dos corantes artificiais e comitês como a Comissão do Codex Alimentarius, órgão da Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO) e da Organização Mundial da Saúde (OMS), foram criados com o objetivo de estabelecer critérios e especificações para a sua utilização. Isso fez com que o mercado investisse em pesquisas relacionadas a corantes que pudessem substituí-los, aumentando assim a interesse pelos oriundos de fontes naturais (PRADO e GODOY, 2003).

2.2.2 Corantes naturais

Os corantes naturais são encontrados principalmente nos vegetais, entre as plantas. Segundo Fabrício et al. (2010) pode-se extrair os corantes de qualquer planta, apenas deve-se determinar o método correto e específico para a retirada do pigmento presente. Segundo Araújo (2005), essas extrações são feitas através de processos físico-químicos como, dissolução, precipitação, entre outros ou bioquímicos por fermentação de matéria-prima animal ou vegetal.

Particularmente em nosso país, os corantes naturais têm grande importância em sua história, a começar pelo nome Brasil, que é proveniente da madeira de Pau-brasil (*Caesalpinia echinata*), fonte de corante vermelho no século XVI. Este foi um dos produtos locais mais importantes para os portugueses que o vendiam na Europa para o tingimento de tecidos (DALLOGO e SMANIOTTO, 2005). Durante parte do século XIX, o Brasil também

forneceu o corante índigo extraído da planta *Indigofera tinctoria*, de coloração azul (ROSSI, 2008).

O interesse pelos corantes naturais carotenóides, antocianinas e betacianinas teve impulso na década de 1970, quando patentes relacionadas às suas aplicações em alimentos cresceram 100%, enquanto o número de patentes relacionadas a compostos sintéticos para o mesmo fim manteve-se constante (MAZZA e BROUILLARD, 1987 *apud* FRANCIS, 1984).

Apesar dos corantes naturais apresentarem algumas desvantagens como a baixa estabilidade e alto custo se comparados aos corantes artificiais, não apresentam nenhum dano à saúde evidenciado (GOMES, 2012). Além de conferir a cor aos alimentos também possuem propriedades benéficas à saúde como as atividades antioxidantes e anti-inflamatórias e, dessa forma, além de proporcionar uma boa aparência, ainda podem auxiliar a promover a saúde aos consumidores (SOUZA, 2012).

Alguns corantes apresentam solubilidade em óleo, podendo proporcionar matizes suaves e conferir um aspecto natural ao produto (FABRÍCIO, et al., 2010). Outro fator que incentivou o consumo de produtos com corantes naturais foi a consolidação e a conscientização do consumo de produtos o mais natural possível pela população, em relação à substituição de produtos com aditivos sintéticos, sendo esta uma preocupação de inúmeros consumidores (MORITZ, 2005).

2.3 Compostos fenólicos

As plantas têm o poder de sintetizar uma variedade de compostos orgânicos, que são tradicionalmente classificados em metabólitos primários e secundários. Os metabólitos primários são os compostos produzidos por todas as plantas para desempenharem funções essenciais, como a fotossíntese, crescimento, desenvolvimento e respiração. Já os metabólitos secundários são produzidos para a proteção contra adversidades e predadores do meio e são estruturalmente diversos e vários deles são distribuídos em número limitado de espécies do reino vegetal (TAIZ e ZEIGER, 2004).

Os metabólitos secundários podem ser divididos em três grupos principais (TAIZ e ZEIGER, 2004):

- 1) Compostos fenólicos e polifenóis;
- 2) Terpenóides/isoprenóides;
- 3) Compostos contendo nitrogênio e enxofre.

Os compostos fenólicos englobam desde moléculas simples até com alto grau de polimerização (BRAVO, 1998). Estão presentes nos vegetais na forma livre ou ligados a açúcares (glicosídeos) e proteínas (CROFT, 1998), e compreendem um grande grupo de substâncias orgânicas, sendo o subgrupo mais importante os flavonóides, que pode ser dividido em flavonas, flavononas, flavonolóis, isso-flavonas, flavanois (catequinas) e antocianinas (DAMODARAN et al., 2010).

Na maioria das vezes os compostos fenólicos apresentam multifuncionalidade como antioxidantes, pois atuam combatendo os radicais livres através da doação de um átomo de hidrogênio de um grupo hidroxila (OH[•]) da sua estrutura aromática (BIANCHI e ANTUNES, 1999).

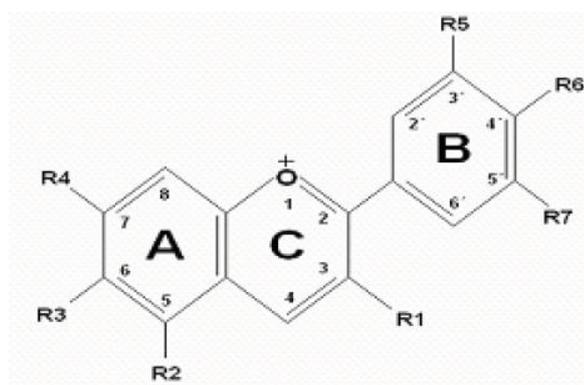
2.3.1 Antocianinas

As antocianinas, (do grego *anthos*, uma flor, e *kyanos*, azul escuro) são compostos fenólicos derivados do cátion favilium, classificadas quimicamente como flavonóides (JING E GIUSTI, 2005; BOBBIO et al., 1999).

Elas estão amplamente distribuídas na natureza e conferem a vários vegetais as mais variadas cores como laranja, vermelho e azul (BOBBIO et al., 1999), sendo considerado o segundo grupo mais importante de pigmento de origem vegetal, ficando atrás somente da clorofila (HARBORNE e GRAYER, 1988).

A estrutura básica das antocianinas é uma estrutura policíclica constituída de quinze carbonos, como mostra a Figura 2 (LÓPEZ et al., 2000).

Figura 2 - Estrutura química das antocianinas

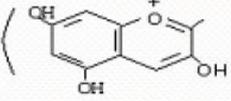
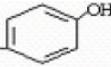
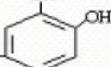
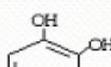
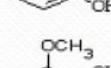
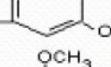
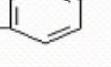


Fonte: López, 2000.

Cada molécula de antocianina é constituída de uma antocianidina (aglicona), um ou mais grupo de açúcares e usualmente um grupo de ácidos orgânicos (HARBORNE, 1994).

A Tabela 1 apresenta a estrutura química das principais antocianinas e algumas fontes naturais das mesmas e com as ramificações determinadas para R1, R2, R3, R4, R5, R6 e R7. Nas plantas as antocianinas se encontram difundidas, no mínimo em 27 famílias, 73 gêneros e numa grande variedade de espécies (BRIDLE e TIMBERLAKE, 1997).

Tabela 1 - Estrutura, nomes e fontes na natureza das principais antocianinas

| Estrutura do cátion flavilium | Estrutura do Anel B | Nome | Encontrado em |
|--|---|---------------|--|
|  |  | Pelargonidina | Morango, amora vermelha. |
| |  | Cianidina | Jaboticaba, figo, ameixa, amora, repolho roxo. |
| |  | Delfinidina | Berinjela, romã e maracujá. |
| |  | Malvidina | Uva, feijão. |
| |  | Peonidina | Uva, feijão. |
| |  | Petunidina | Frutas diversas, petúnias. |

Fonte: Bobbio e Bobbio, 1995.

Há uma grande variedade de antocianinas na natureza, e a principal diferença entre elas, é o número de grupos hidroxilados, a natureza e o número de açúcares que estão ligados em sua estrutura, os carboxilatos alifáticos ou aromáticos que estão ligados ao açúcar da molécula e a posição destas ligações (KONG et al., 2003). Há relatos de que existem mais de 500 antocianinas diferentes (ANDERSEN e JORDHEIM, 2006).

A coloração das antocianinas é diretamente influenciada quando há a substituição dos grupos hidroxila e metoxila em sua molécula. Se houver um incremento no número do grupo de hidroxilas, a coloração tende a se tornar mais azulada e, do contrário, um incremento no número de grupos de metoxilas, aumenta a tonalidade vermelha (LÓPEZ et al., 2000).

Segundo Giusti e Wrolstad (2001), as antocianinas isoladas são altamente instáveis e muito susceptíveis a degradação, sendo que sua estabilidade é afetada por vários fatores como

pH, temperatura de armazenagem, luz, oxigênio, solventes, presença de enzimas, proteínas e íons metálicos (REIN, 2005).

Sua sensibilidade ao pH, além de afetar a estabilidade, afeta a cor e por isso torna-se um fator limitante no processamento e utilização das antocianinas. Para valores de pH próximos a 1, o cátion flavínico é a espécie predominante e contribui para as cores roxas e vermelhas, já quando entre 2 e 4, as espécies azuis quinoidal são as predominantes. Para os valores de pH entre 5 e 6, somente duas espécies incolores podem ser observadas: um pseudobase carbinol e a chalcona. Para valores de pH superiores a 7, as antocianinas podem ser degradadas mais facilmente (COOPER-DRIVER, 2001)

Em relação à temperatura, à medida que se submete uma solução de antocianinas a uma temperatura superior a ambiente, sua degradação é maior e mais acentuada quando se aumenta o pH do meio (STRINGUETA, 1991). Sapers et al. (1981) compararam a estabilidade frente à temperatura de 100°C de cultivares de repolho roxo com concentrados de amora e beterraba vermelha em solução tampão com pH 3. A absorvância dos três extratos diminuiu no decorrer dos primeiros 30 minutos de tratamento térmico e o cultivar de repolho roxo foi mais estável ao calor do que os dois concentrados analisados.

Assim como outros compostos extraídos de fontes naturais como plantas e vegetais, as antocianinas detém um efeito antioxidante que é notavelmente seu principal emprego biológico. Estudos mostram seu alto potencial, quando comparado com os antioxidantes clássicos como butilato hidroxil anisol, butilato hidroxil tolueno e alfa tocoferol (vitamina E) (NARAYAN et al., 1999). Essa atividade é dada pela sua estrutura de três anéis, que possuem ligações duplas conjugadas e também distribuídas ao longo da estrutura, o que possibilita o sequestro de radicais livres, que são os causadores dos danos celulares e de doenças degenerativas (FABRICIO et al., 2010).

As antocianinas podem ser aplicadas, não somente em alimentos e bebidas para a obtenção de uma coloração atraente, como também em produtos farmacêuticos e em cosméticos.

As antocianinas apresentam grande potencial em aplicações para fármacos, em aplicações como nutracêutico e como compostos terapêuticos. A ingestão frequente de antocianinas pode fornecer vários benefícios à saúde, dentre estas, a redução do risco de doenças coronárias, atividade anticancerígena, redução do risco de acidentes cardiovasculares, e efeitos anti-inflamatórios (WROLSTAD, 2004; LILA, 2004; WALLACE, 2011). O seu valor farmacêutico tem aumentado devido a sua alta biodisponibilidade. No entanto, o

comportamento das antocianinas em metabolismos só foi avaliado em ratos, enquanto os estudos relacionados sobre os seres humanos ainda está pouco apresentada na literatura científica (HE e GIUSTI, 2010; YUE et al., 2011).

Seus efeitos anticarcinogênico já foram comprovados cientificamente (HAGIWARA et al., 2001), tal como seus efeitos antivirais (KAPADIA et al., 1997) e suas propriedades vasotômicas e vaso protetoras (WANG et al., 1997).

O interesse pelas indústrias de cosméticos tem aumentado consideravelmente nos últimos anos na aplicação de aditivos vegetais. A adição de extrato de células de plantas em seus produtos tem sido uma proposta poderosa para aumentar os benefícios à saúde, com suas aplicações. Os mais variados extratos de plantas foram adicionados a produtos cosméticos, como em agentes de branqueamento, hidratantes e filtros solares. Nos últimos anos empresas vem empregando células vegetais em seus produtos, como a empresa francesa “Sederma” a qual lançou o produto chamado “ResistemTM”, baseado na aplicação de células in vitro de plantas cultivadas. Outra empresa, “Mibelle Biochemistry”, da Suíça, desenvolveu o produto “PhytoCelltec”, com base na suspensão de células de uvas de *Vitis vinífera L.* Os exemplos citados demonstram o grande interesse e aplicabilidade de compostos que apresentem poder de bioatividade, comercialmente as antocianinas apresentam valor aproximado de 94 reais, valor este de um padrão de extrato de mirtilo com 50 g (SCHÜRCH et al., 2008).

Além das indústrias citadas, uma indústria brasileira chamada Beraca’s é fornecedora líder de ingredientes ativos naturais, provenientes da floresta amazônica. A Beraca’s apresenta uma variedade de cores e cosméticos, obtidas a partir de produção sustentável. Cosméticos estes que não possuem nenhum corante artificial, sendo os mesmos extraídos de fontes naturais (BERACA, [2013]).

Somando-se a essas propriedades sua alta solubilidade em água e sua baixa toxicidade, as antocianinas tornam-se adequadas a aplicações industriais (BURIN et al., 2011).

2.3.2 Fontes de antocianinas

Dentre as mais variadas fontes de antocianinas, para o trabalho, foram escolhidas apenas duas, sendo elas a *Vitis vinífera L. Brasil* e a *Euterpe edulis martius*, as duas por possuírem produção no Rio Grande do Sul, podendo assim ser utilizada como boa fonte de antocianinas.

2.3.2.1 Uva (*Vitis vinífera L. Brasil*)

A videira é a planta responsável pela produção de uva, também conhecida como parreira. É originária da Ásia, no árido Cáucaso há aproximadamente 6000 anos a.C., sendo esta uma das frutas mais antigas evidenciadas para alimentação humana e no Brasil, seu cultivo teve início na Capitania de São Vicente, em 1535 (KATO et al., 2012).

O fruto apresenta formato arredondado e sua cor varia de acordo com a espécie, da cor preta, rosada ou verde. Existem os mais variados tipos de uva, porém as mais conhecidas são as do tipo Itália, Niágara e Bordô (KATO et al., 2012).

A uva Brasil (*Vitis vinífera L. Brasil*) é um clone da cultivar Itália (*Vitis vinífera L.*) que surgiu em 1991 no Paraná na região de Floraí (OLIVEIRA-COLLET et al., 2005).

A uva contém uma complexa variedade de antocianinas e a composição e a quantidade de antocianinas presente variam com a espécie, maturidade, variedade, condições climáticas e cultivar (MALACRIDA e MOTTA, 2006; MAZZA, 1995).

Nas videiras, as antocianinas se acumulam nas folhas durante a senescência e são responsáveis pela coloração das cascas das uvas, podendo ser encontrada na polpa em algumas variedades do fruto (KATO et al., 2012).

A produção de uvas no Brasil tem sua maior concentração no estado de Rio Grande do Sul, que no ano de 2014 produziu 606.080 toneladas de uvas, sendo responsável por 90% da produção brasileira da fruta (IBRAVIN, 2015).

Figura 3 - Frutos da *Vitis vinífera L. Brasil*



Fonte: produzido pela autora.

2.3.2.2 Palmeira Juçara (*Euterpe edulis martius*)

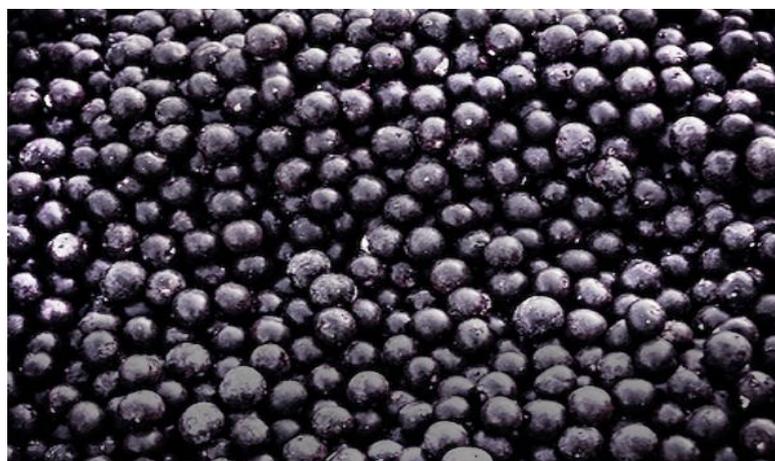
O Brasil é o maior produtor, extrator e consumidor de açaí do mundo. Muito semelhante ao açaí e com ocorrência na Mata Atlântica existe a palmeira *Euterpe edulis martius*, que também é conhecida como palmeira Juçara. Essa é uma palmeira nativa e endêmica da Mata Atlântica, com ocorrência do litoral da Bahia até o litoral do Rio Grande do Sul (BRITO et al., 2007).

A juçara possui um fruto com coloração roxa intensa, devida a sua alta concentração de antocianinas, que é superior a vários outros frutos tropicais como a acerola. É um fruto muito menos conhecido e processado para o consumo do que o açaí (BRITO et al., 2007). A Figura 4 apresenta os frutos da palmeira Juçara.

Na região Sul do Brasil, a produção de Juçara se dá pela agricultura familiar, para a fabricação do açaí. A coleta do fruto concilia a utilização de um produto florestal não madeireiro e a coleta de frutos, havendo um rendimento econômico além da preservação ambiental (SCHULTZ, 2008).

A produção de açaí a partir de *Euterpe edulis martius*, não figura nas estatísticas do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Porém a produção existe, com experiências informais de processamento e comercialização, nos estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. No ano de 2013, a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), computou os dados para a produção de juçara no ano de 2012, cujo resultado para o Rio Grande do Sul foi de 8900 kg produzidos da polpa da fruta e a produção total do Brasil para o mesmo ano foi de 191132 kg da polpa.

Figura 4 - Frutos da *Euterpe edulis martius*.



Fonte: produzido pela autora.

2.4 Cinética e degradação da cor

A degradação das antocianinas, particularmente, se dá sob aquecimento térmico e é relatada por Alighourchi e Barzegar (2009), Adams (1973), Kirca e Cemeroglu (2003), Wang e Xu (2007), como seguindo um modelo cinético de primeira ordem, independente da fonte de extração, cuja modelagem da dependência da temperatura utiliza a equação de Arrhenius.

A degradação térmica das antocianinas pode resultar em uma variedade de outras espécies, dependendo muito da gravidade e do tipo de aquecimento. A compreensão dos mecanismos de degradação é um pré-requisito para maximizar a qualidade nutricional e visual do alimento (SILVA, 2013).

Segundo Seeram et al. (2001), a degradação das antocianinas pode ocorrer por duas formas, havendo a formação de chalconas e glicosídeos cumarínicos ou aldeídos e derivados de ácido benzoico. Quando a degradação térmica ocorre com formação de aldeídos e derivados do ácido benzoico, primeiramente ocorre a clivagem havendo a perda dos glicosídeos ligados às antocianinas. Posteriormente, as moléculas passam por outros processos de clivagem, onde serão originados os derivados do ácido benzoico e aldeídos, conforme o mecanismo mostrado na Figura 5 (SEERAM et al., 2001; ADAMS, 1973; PATRAS et al., 2010).

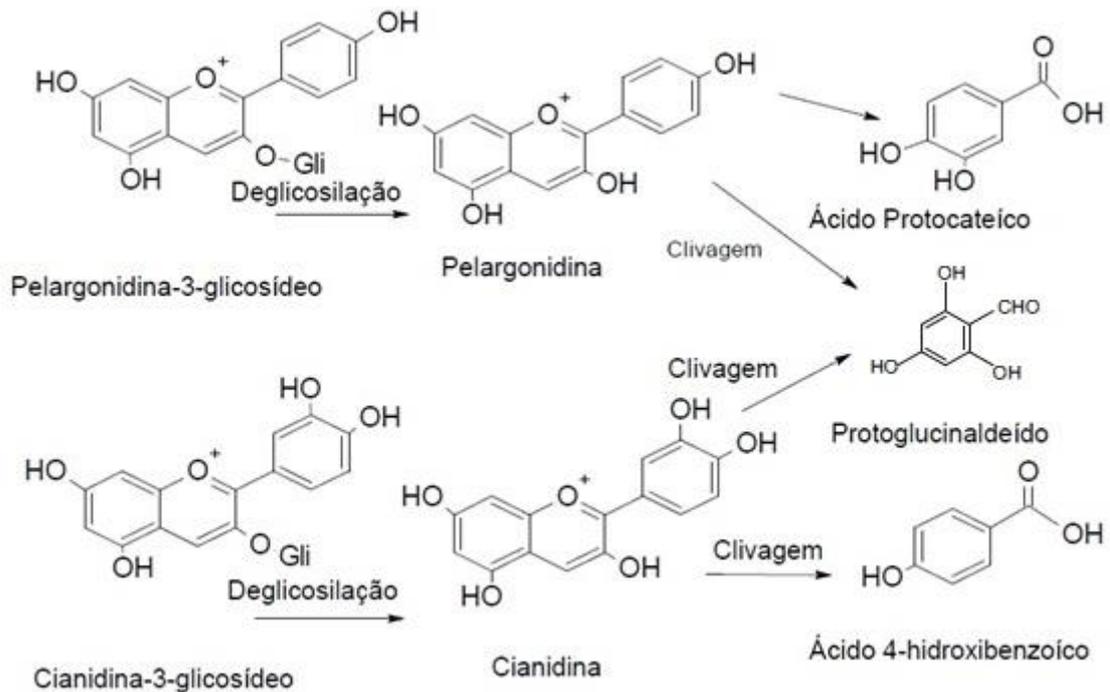
Segundo Palamidis e Markakis (1978) quando as antocianinas passam por um processamento e armazenamento onde a temperatura é elevada, a taxa de degradação torna-se elevada.

Processamentos térmicos, como a pasteurização e a esterilização são comuns e eficazes na preservação de alimentos, mas também podem conduzir a um aumento na degradação (LUND, 1982). Temperaturas elevadas, como as utilizadas nesse tipo de processamento, podem afetar a estabilidade das antocianinas levando a polimerização, que causa o indesejável escurecimento em produtos alimentícios, comprometendo a qualidade (MARKAKIS, 1982).

Segundo Brownmiller et al. (2008), em altas temperaturas (branqueamento combinado com a pasteurização), mirtilo, fruto rico em antocianinas, apresentou uma perda de 43% no total desse flavonóide em relação aos níveis originais das frutas frescas.

De forma geral, a determinação dos parâmetros cinéticos é de suma importância para prever as mudanças de qualidade que estão ocorrendo nos alimentos durante o processamento térmico (PATRAS et al., 2010).

Figura 5 - Possível mecanismo de degradação térmica das antocianinas



Fonte: Patras et al., 2010.

O conhecimento da degradação cinética, incluindo ordem de reação, constante de velocidade e energia de ativação são fatores importantes para prever a perda da qualidade dos alimentos durante o armazenamento, bem como em tratamentos térmicos (DAMODARAN et al., 2010).

Segundo Levenspiel (2000), uma reação de primeira ordem é considerada aquela em que a velocidade é diretamente proporcional à concentração do reagente (A).

Considerando uma reação irreversível, monomolecular e de primeira ordem a volume constante, a equação da taxa para esta reação pode ser dada pela Equação (1):

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_d \cdot C_A \quad (1)$$

Onde:

- C_A é a concentração de antocianinas em um determinado tempo, em $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$;
- t é o tempo em s;
- k_d é a constante cinética de degradação em s^{-1} .

Com a condição inicial $C_A = C_{A0}$ em $t = 0$, obtêm-se (FOGLER, 2009):

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k_d \cdot t \quad (2)$$

Onde:

- C_A é a concentração de antocianinas em um determinado tempo, em mg.mL^{-1} ;
- C_{A0} é a concentração inicial de antocianinas em mg.mL^{-1} ;
- t é o tempo em s;
- k_d é a constante cinética de degradação em s^{-1} .

Consequentemente, o gráfico de $\ln \frac{C_{A0}}{C_A}$ em função do tempo é uma reta com o coeficiente angular expressando o valor da constante de velocidade da reação ou constante cinética de degradação (LEVENSPIEL, 2000; FOGLER, 2009).

A meia-vida é particularmente útil quando a reação é de primeira ordem e significa, para uma determinada reação, o tempo necessário para que a concentração do reagente se reduza à metade da inicial (FOGLER, 2009). Segundo Fogler (2009), a meia-vida de uma reação de primeira ordem é dada pela Equação (3):

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d} \quad (3)$$

Onde:

- $t_{1/2}$ é a meia-vida em s;
- k_d é a constante cinética de degradação em s^{-1} .

Para variadas reações, e em particular em reações elementares, a taxa da reação pode ser representada como o produto entre o termo dependente da composição e o termo dependente da temperatura. O termo que é dependente da temperatura pode ser bem representado, na maior parte dos casos, pela equação de Arrhenius, descrita na Equação (4) (LEVENSPIEL, 2000).

$$kd = A \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (4)$$

Onde:

- k_d é a constante cinética de degradação em s^{-1} ;
- A é o fator de frequência em s^{-1} ;
- E_a é a energia de ativação da reação de degradação em $J.gmol^{-1}$;
- T é a temperatura em K;
- R é a constante dos gases em $J.gmol^{-1}.K^{-1}$.

A influência que a temperatura tem sobre as reações é determinada pela energia de ativação. A partir da Lei de Arrhenius, a plotagem de $\ln k_d$ versus $1/T$ deve fornecer uma linha reta - se a sua inclinação for acentuada, a reação apresenta alto valor de energia de ativação, do contrário, representa um baixo valor. Quanto maior for o valor da energia de ativação de uma reação, maior é a dependência dela da temperatura (LEVENSPIEL, 2000).

Quando se estuda a cinética de degradação térmica, faz-se necessário também o conhecimento de alguns parâmetros, como o valor D , também conhecido como tempo de redução decimal. Ele indica o tempo necessário para que ocorra uma redução de 10 vezes na concentração inicial do extrato a uma determinada temperatura, de acordo com a Equação (5) (MERCALI et al., 2013):

$$D = \frac{\ln 10}{k_d} \quad (5)$$

Onde:

- D é o tempo de redução decimal em s;
- k_d é a constante cinética de degradação em s^{-1} .

O valor z representa o intervalo de temperatura que ocasiona uma variação de 10 vezes na velocidade de degradação, de acordo com a Equação (6), ajustando-se o modelo aos dados experimentais por meio da análise de regressão linear (FONTAN et al., 2012; MERCALI et al., 2015):

$$\log (D) = \frac{1}{z}T + B \quad (6)$$

Onde:

- T é a temperatura em °C;
- D é o tempo de redução decimal, relacionado com a temperatura T, em °C;
- B é o coeficiente linear, fornecido pela equação da reta.

O coeficiente de temperatura (Q_{10}), por sua vez, denota o quanto mais rápido uma reação ocorre quando a temperatura é elevada 10°C, de acordo com a Equação (7) (KECHINSKI et al., 2010):

$$Q_{10} = \left(\frac{k_{dT_2}}{k_{dT_1}} \right)^{\left(\frac{10}{T_2 - T_1} \right)} \quad (7)$$

Onde:

- k_{dT_1} é a constante cinética de degradação em relação à temperatura T_1 , em s^{-1} ;
- k_{dT_2} é a constante cinética de degradação em relação à temperatura T_2 , em s^{-1} ;
- T_1 é a temperatura em °C;
- T_2 é a temperatura em °C.

2.5 Termodinâmica do processo degradativo

Um processo termodinâmico é caracterizado pela variação de uma ou várias funções de estado de determinado sistema (KORETSKY, 2007). Uma das funções termodinâmicas presente em processos, é a entalpia (H), que reflete a capacidade de troca de calor do sistema com a vizinhança, em sistemas isobáricos, consequência da Primeira Lei da Termodinâmica, que estabelece a conservação da energia, e representa também se o processo ocorre de forma endotérmica ou exotérmica (BASTOS et al., 2011).

A Primeira Lei da Termodinâmica não informa sobre o sentido preferencial do fluxo de calor ou sobre a fonte do mesmo, assim, seria útil que o sistema possuísse uma ou mais propriedades, as quais variassem em um determinado sentido, se essa mudança de estado for natural. Para isso, estabeleceu-se a Segunda Lei da Termodinâmica, que define a entropia (S) como uma função de estado, que relaciona a capacidade de um sistema de trocar calor por unidade de temperatura e fornece a medida da tendência de desordem do universo (BASTOS et al., 2011).

A energia livre de Gibbs contempla a terceira função termodinâmica e permite prever se um processo é espontâneo ou não espontâneo. Este é o critério de maior aplicabilidade, já que as condições de temperatura e pressão são as mais fáceis de ser obtidas (SMITH et al., 2007).

Do ponto de vista termodinâmico do processo degradativo, segundo Kechinski et al. (2010), as definições de entalpia de ativação, entropia de ativação e energia livre de inativação fornecem informações valiosas sobre a cinética de degradação térmica, e podem ser estimadas para reações que ocorrem em alimentos.

A entalpia de ativação representa o estado endotérmico ou exotérmico entre o complexo ativado e o reagente. Se positiva, confere-se o estado endotérmico, que com o aumento da temperatura leva a um incremento na degradação e, se negativa, confere-se o estado exotérmico, com comportamento antagônico ao descrito anteriormente. Segundo Mercali et al. (2013), a entalpia de ativação pode ser definida pela Equação (8). Já a energia livre de Gibbs (ΔG) representa a diferença entre o estado ativado e os reagentes e, pode ser determinada como exposto na Equação (9). A entropia de ativação (ΔS), relacionada à desordem molecular, que se negativa, indica um aumento do tempo necessário para formar um complexo ativado, é definida pela Equação (10):

$$\Delta H = Ea - R \cdot T \quad (8)$$

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{k_d \cdot h}{k_B \cdot T} \right) \quad (9)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (10)$$

Onde:

- ΔH é a variação da entalpia em $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- ΔG é a variação da energia livre de Gibbs em $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- ΔS é a variação da entropia em $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$;
- Ea é a energia de ativação da reação de degradação em $\text{J} \cdot \text{gmol}^{-1}$;
- R é a constante dos gases ideais em $\text{J} \cdot \text{gmol}^{-1} \text{K}^{-1}$;
- T é a temperatura em K.
- k_d é a constante de degradação térmica em s^{-1} ;
- h é constante de Planck, com valor igual a $6,6262 \times 10^{-34}$ J.s;
- k_B é constante de Boltzmann, com valor igual a $1,3806 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹.

2.6 Caracterização biológica

Os mais variados vegetais apresentam em sua constituição compostos que contêm ação antioxidante (CHIPAULT et al., 1952). Antioxidantes são substâncias que impedem a formação de radicais livres ou impedem a etapa de propagação dessas reações, havendo a doação do hidrogênio de forma que a molécula alvo fique estável e podendo assim agir no retardo ou na prevenção da oxidação (SOARES, 2002).

As propriedades antioxidantes naturais encontradas em algumas frutas estão relacionadas com a presença de compostos fenólicos (LEJA et al., 2007), substâncias que possuem ao menos um anel aromático que se apresenta com um ou mais substituintes hidroxílicos, incluindo também os seus grupos funcionais (MALACRIDA e MOTTA, 2005), que podem ser divididos em flavonóides (antocianinas, flavonóis e seus derivados), ácidos fenólicos e cumarinas (BROINIZI et al., 2007).

A atividade antioxidante desse tipo de composto é dada pelo seu papel na neutralização ou sequestro de radicais livres, devido a sua estrutura química relativamente estável pela ressonância do anel aromático que compõe sua estrutura e também à capacidade redutora (SOUSA et al., 2007).

A determinação da atividade antioxidante de uma amostra depende da tecnologia empregada, a comparação de diferentes métodos é um fator chave para ajudar a entender os resultados. Os mais variados métodos são utilizados para determinar essa atividade, podendo eles ser utilizados para compostos isolados ou em extratos, *in vivo* e *in vitro*. Há uma dificuldade de comparar esses métodos e, pelas suas complexidades e princípios diferentes de reações, alguns podem apresentar resultados diferentes ou até mesmo contraditórios, dificultando ou até impossibilitando a comparação entre eles (ALONSO et al., 2002).

Dentre as diferentes metodologias, o método por 2,2-difenil-1-picril-hidrazila (DPPH•) provou ser muito útil para a determinação de propriedades antioxidantes de fenóis, amins ou compostos naturais (IONITA, 2005). Sua base está na redução do radical 2,2-difenil-1-picril-hidrazila, através da doação de um átomo de hidrogênio pelo polifenol à molécula do radical (ARUOMA et al., 1997). Por ação de um antioxidante ou uma espécie radicalar, o DPPH• é reduzido formando difenil-picril-hidrazina, de coloração amarela, com conseqüente desaparecimento da absorção. A partir dos resultados obtidos, determina-se a porcentagem de

atividade antioxidante ou sequestradora de radicais livres e/ou a porcentagem de DPPH• remanescente no meio reacional (SOUSA et al., 2007).

Para a comparação e melhor determinação da atividade antioxidante, outros métodos são aplicados, tais como pelo sequestro de radicais ABTS (ácido 2,2'-azinobis-3-etilbenzouiazolina-6-sulfônico) utilizado para extratos antociânicos de frutas e plantas medicinais. Esse se baseia em monitorar o decaimento do radical produzido pela oxidação do ABTS, que é causado pela adição de uma amostra contendo compostos fenólicos (RIBEIRO, 2007). Outro método muito utilizado para a determinação do teor dos compostos fenólicos totais é o Folin-Denis, de acordo com a metodologia 9110 da AOAC (1980), onde é comparada a redução do ácido gálico com a dos fenólicos totais. Por último, o método FRAP é uma metodologia baseada na redução do íon férrico para íon ferroso, causando o aparecimento de um complexo colorido ferroso-tripiridiltriazina. Este que tem um grande potencial na determinação de atividade antioxidante em extratos de alimentos e bebidas (PULIDO et al., 2000).

Diante disso, frutos dotados de compostos fenólicos são relacionados à atividade antioxidante e inúmeros estudos comprovam essa relação. Negro et al. (2003) demonstraram alta atividade antioxidante em uvas vermelhas, assim como também nas suas cascas. Bicudo (2014) estudou os frutos de Juçara (*Euterpe edulis martius*) e comprovou seu elevado potencial antioxidante, enquanto que Rufino et al. (2010) encontraram alta atividade antioxidante em camu-camu, acerola, caju, jaboticaba, mangaba entre outras frutas.

2.7 Estado da arte

Ao longo dos anos, o interesse pelo estudo da degradação de antocianinas das mais variadas fontes têm sido alvo de inúmeros estudos, responsáveis por determinar o comportamento cinético e os parâmetros envolvidos na mesma.

Wang e Xu (2007), por exemplo, descreveram a cinética de degradação de antocianinas presentes no suco de amora preta, enquanto Kechinski et al. (2010) fizeram a mesma avaliação para as antocianinas presentes no suco do mirtilo.

Kara e Erçelebi (2013) conduziram os mesmos estudos para as antocianinas de amoreira Urmu e Mercali et al. (2015), para antocianinas de jaboticaba.

Os detalhamentos destes quatro estudos, que seguiram o modelo cinético de degradação de primeira ordem, estão expostos na Tabela 2.

Tabela 2 - Estado da arte com dados calculados para constante de degradação (k_d), meia-vida ($t_{1/2}$), energia de ativação (E_a), entalpia, entropia e Gibbs

| | Wang e Xu (2007) | Kechinski et al. (2010) | Kara e Erçelebi (2013) | Mercali et al. (2015) |
|-----------------------|---------------------|----------------------------|------------------------------|--------------------------|
| Fonte de antocianina | Amora | Mirtilo | Amoreira | Jaboticaba |
| Temperatura (°C) | 60 – 90 | 40 – 80 | 60 – 80 | 70 – 90 |
| Solvente extrator | Água | Água | Água | Água |
| $k_d \times 10^3$ (h) | 0,012 – 0,066 | nf | 0,023 – 0,060 | 0,030 – 0,127 |
| $t_{1/2}$ (h) | 16,7 – 2,9 | 180,5 – 5,1 | 8,3 – 3,2 | 6,6 – 1,5 |
| E_a (kJ/mol) | 58,95 | 80,42 | 42,32 | 73,9 |
| ΔH (kJ/mol) | Nd | 77,8 | nd | 71,0 – 70,9 |
| ΔG (J/mol.K) | Nd | 91,3 | nd | 102,5 – 104,2 |
| ΔS (kJ/mol) | Nd | -43,07 | nd | -91,7 – -91,9 |

*nf = não fornecido

nd = não determinado pelos autores.

Ainda vem sendo explorado o potencial antioxidante de fontes de antocianinas, cujo a síntese de alguns estudos está apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 - Estado da arte com dados calculados para AA pelas metodologias pela redução do radical ABTS, FRAP, DPPH e por fenólicos totais

| | Rufino et al. (2010) | Meng et al. (2012) | Chiou et al. (2014) |
|--|-------------------------|-----------------------|------------------------|
| Fonte de antocianina | Jaboticaba | Uva | Uva |
| Solvente extrator | Metanol/acetona | Metanol/HCl | Metanol/HCl |
| AA pela redução do radical livre DPPH ($\mu\text{M/g}$ de polpa de fruta) | nd | 8,56 | nd |
| AA pela redução do radical livre ABTS ($\mu\text{M Trolox/g}$ de polpa de fruta) | 317 | nd | 1,46 |
| AA pela redução do ferro (FRAP) ($\mu\text{M FeSO}_4/\text{g}$ de polpa de fruta) | 635 | nd | nd |
| Fenólicos totais (mg ac. galico /g de polpa de fruta) | 35,84 | 3,65 | 2,16 |

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Captação da matéria-prima e extração das antocianinas

As amostras de *Euterpe edulis martius* foram coletadas na cidade de Maquiné – RS. As amostras de casca *Vitis vinifera L. Brasil*, um tipo de clone da cultivar Itália cultivado na região noroeste do Paraná, foram adquiridas na Central de Abastecimento do Rio Grande do Sul – CEASA, em Porto Alegre.

O extrato de antocianinas da *Vitis vinifera L. Brasil* foi preparado imergindo-se 30 g de casca da fruta fresca em 100 mL de uma solução de Etanol/HCl (85:15), por 24 horas, para posterior filtração do extrato, segundo Fuleki e Francis (1968). Já o extrato das antocianinas da *Euterpe edulis martius*, foi obtido imergindo-se 80 g da polpa da fruta fresca em 450 mL de água à 65°C, deixando em repouso por 30 minutos, para posterior filtração do extrato, segundo Coelho (2011).

Para a extração das antocianinas de *Vitis vinifera L. Brasil*, foram utilizados etanol e ácido clorídrico, devido à afinidade da malvidina (antocianinas predominante), com solventes menos polares. Da mesma forma, foi utilizada a água como solvente extrator para as antocianinas de *Euterpe edulis martius*, devido à afinidade da cianidina (antocianina predominantante) com solventes polares.

Ambos os extratos foram armazenados em frascos âmbar, e mantidos sob refrigeração a 8°C.

3.2 Determinação da cinética de degradação

Os estudos da cinética da degradação térmica dos extratos de antocianinas foram conduzidos nas temperaturas de 50, 60, 70, 80 e 90°C, para as duas fontes propostas de modo a se obter as constantes cinéticas de degradação (k_d) em cada circunstância. O pH 2,5 dos extratos foi o escolhido para garantir a estabilidade das antocianinas, conforme Freitas (2005), que afirma que o cátion flavílio das antocianinas é estável em soluções fortemente ácidas.

Amostras de 0,5 mL dos extratos contendo antocianinas mantidas em frascos com tampa de rosca foram submetidas às temperaturas de estudo e retiradas periodicamente até que atingissem a metade da concentração inicial. O monitoramento da degradação dos extratos foi feito através de leitura espectrofotométrica a 528 nm, como descrito por Fuleki e Francis (1968).

3.3 Concentração de antocianinas totais

A quantificação de antocianinas totais foi feita por absorção espectrofotométrica a 528nm através da à Equação (11), segundo Fuleki e Francis (1968).

$$\text{AntT} = \left(\frac{\text{Absorvância}_{528} \cdot \text{PM}_{\text{cianidina-3-glicosídeo}} \cdot \text{fd}}{\varepsilon} \right) \cdot 1000 \quad (11)$$

Onde:

- AntT é as antocianinas totais expressas em mg de cianidina-3-glicosídeo.100g de amostra⁻¹;
- Absorvância₅₂₈ é a absorbância do extrato lida à 528 nm;
- PM_{cianidida-3-glicosídeo} é a massa molar da cianidina-3-glicosídeo que é igual a 449,2 g.mol⁻¹;
- fd é o fator de diluição;
- ε é o coeficiente de extinção molar da cianidina-3-glicosídeo em solução etanólica acidificada à 528 nm, cujo valor é de 29600 L.mol⁻¹.cm⁻¹.

3.4 Constante cinética de degradação

A constante cinética de degradação do extrato de antocianina (k_d) foi estimada através da regressão dos dados experimentais que correlacionam a concentração das antocianinas totais com a concentração inicial ao longo do tempo, conforme a Equação (2), para cada temperatura estudada e para cada extrato proposto.

3.5 Meia-vida

A meia-vida ($t_{1/2}$) foi determinada para cada temperatura estudada e para cada extrato proposto conforme a Equação (3).

3.6 Energia de Ativação da reação de degradação

A energia de ativação da reação de degradação (E_d), assim como o fator de frequência (A) da reação de degradação, foi determinada através da equação de Arrhenius, expressa pela Equação (4), para os extratos propostos, na faixa de temperatura estudada.

3.7 Tempo de redução decimal

O tempo de redução decimal (D) foi determinado para cada faixa de temperatura e para cada extrato proposto, segunda a Equação (5).

3.8 Coeficiente de temperatura

O coeficiente de temperatura (Q_{10}) foi determinado como expressa a Equação (7), para cada faixa de 10°C, para cada extrato estudado.

3.9 Valor z

O valor z foi definido de acordo com a Equação (6), para cada extrato estudado.

3.10 Entalpia, Entropia e Energia Livre de Gibbs

A entalpia e a entropia de ativação assim como a energias livre de Gibbs de inativação foram determinadas segundo a Equação (8), Equação (9) e Equação (10), nessa ordem, para o processo degradativo de cada extrato estudado, na faixa de temperatura estudada.

3.11 Atividade antioxidante

3.11.1 Atividade antioxidante total pela captura do radical livre DPPD

A atividade antioxidante foi determinada através do método por sequestro de radicais livres com o radical 2,2-difenil-1-picril-hidrazila (DPPH•), desenvolvido por Brand-Williams et al. (1995), com modificações. A atividade antioxidante foi calculada como a concentração

equivalente de antioxidante necessário para reduzir o valor original do radical e 50% (EC_{50}), que é expresso em $\mu\text{g/mL}$. As quantificações foram realizadas no pré-processamento térmico e após a meia-vida para cada extrato proposto na temperatura de 90°C .

3.11.2 Atividade antioxidante total pela captura do radical livre ABTS

A atividade antioxidante foi determinada através da metodologia aplicada é frente à oxidação do radical ABTS (ácido 2,2'-azinobis-3- etilbenzotiazolina-6-sulfônico), que foi medida de acordo com Sánchez-González et al. (2005). Os resultados foram expressos em μM Trolox/g de polpa de fruta. As quantificações foram realizadas no pré-processamento térmico e após a meia-vida para cada extrato proposto na temperatura de 90°C .

3.11.3 Atividade antioxidante total pelo método de redução do ferro (FRAP)

A atividade antioxidante foi determinada através da metodologia sugerida por Pulido et al. (2000) que descreve o método FRAP (*Ferric Reducing Antioxidant Power*), que é através da avaliação da redução do Fe^{+3} para o Fe^{+2} . Os resultados foram expressos em μM FeSO_4/g de polpa de fruta. As quantificações foram realizadas no pré-processamento térmico e após a meia-vida para cada extrato proposto na temperatura de 90°C .

3.11.4 Fenólicos totais

O teor de fenólicos totais foi determinado pelo método 9110 da AOAC (1980), que se baseia na redução em meio alcalino do reagente de Folin-Denis (ácido fosfomolibdico + tungstato de sódio) pelos fenóis a molibdênio, promovendo coloração azul, medida espectrofotometricamente a 760 nm. Os resultados foram expressos em mg de ácido gálico/g de polpa de fruta. As quantificações foram realizadas no pré-processamento térmico e após a meia-vida para cada extrato proposto, na temperatura de 90°C .

3.11.5 Análise estatística

Os resultados da constante de degradação térmica, da meia-vida e da capacidade antioxidante, foram tratados por análises de variância, seguida pelo teste de Tukey, considerando um nível de segurança de 95% ($p < 0,05$).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Determinação da cinética de degradação dos extratos de antocianinas

Amostras de antocianina dos extratos de *Vitis vinifera L. Brasil*, *Euterpe edulis martius* foram submetidas a temperaturas de 50, 60, 70, 80 e 90°C, de modo a se obter as constantes de degradação (k_d) assim como a meia-vida ($t_{1/2}$) para cada condição proposta.

Graficando-se $\ln(C_0/C)$ em função do tempo, como mostram as Figuras 6 e 7 para cada extrato estudado, foi possível determinar os valores de k_d relacionados para cada temperatura na qual foram submetidos.

Figura 6 - Degradação das antocianinas de *Vitis vinifera L. Brasil* durante aquecimento de 50, 60, 70, 80 e 90°C

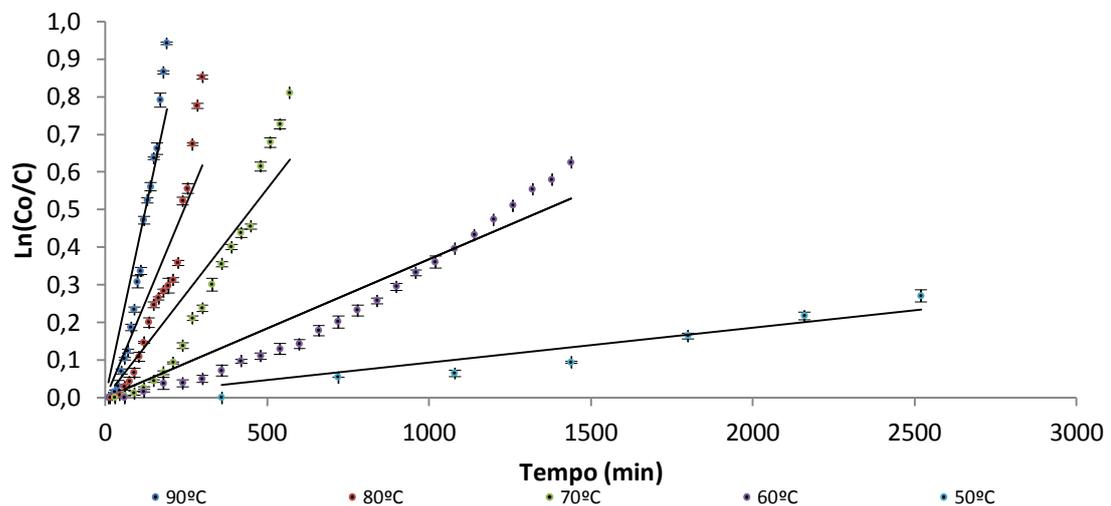
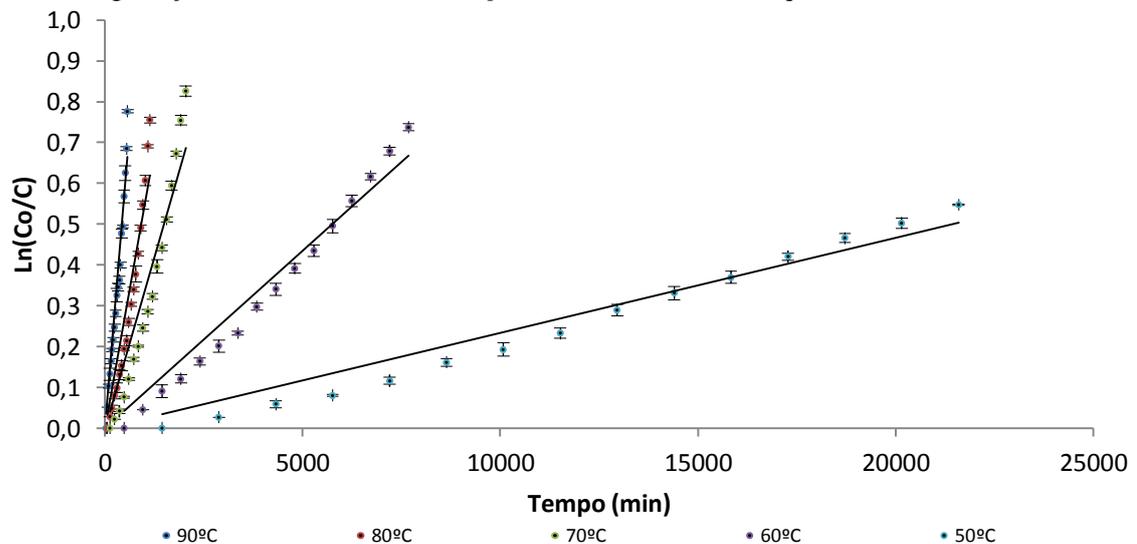


Figura 7 - Degradação das antocianinas de *Euterpe edulis martius* durante aquecimento de 50, 60, 70, 80 e 90°C



As constantes cinéticas de degradação assim como a meia-vida e as correlações obtidas estão apresentadas na Tabela 4, para os extrato de antocianinas de *Vitis vinifera L. Brasil* e para a *Euterpe edulis martius*.

Tabela 4 - Valores das constantes cinéticas de degradação térmica (k_d), meia-vida ($t_{1/2}$) para o extrato de *Vitis vinifera L. Brasil* e *Euterpe edulis martius* para cada temperatura estudada

| T(°C) | T(K) | $k_d \times 10^5$ (s ⁻¹) | $t_{1/2}$ (h) | R ² |
|---------------------------------|------|--------------------------------------|-----------------------------|----------------|
| <i>Vitis vinifera L. Brasil</i> | | | | |
| 50 | 323 | 0,205 ± 4,62E-08 ^a | 94,11 ± 2,096 ^a | 0,9680 |
| 60 | 333 | 0,761 ± 4,16E-08 ^b | 25,29 ± 0,138 ^b | 0,9713 |
| 70 | 343 | 2,557 ± 1,60E-07 ^c | 7,53 ± 0,047 ^c | 0,9469 |
| 80 | 353 | 4,722 ± 4,82E-07 ^d | 4,08 ± 0,041 ^d | 0,9108 |
| 90 | 363 | 9,087 ± 2,66E-07 ^e | 2,12 ± 0,006 ^e | 0,9617 |
| <i>Euterpe edulis martius</i> | | | | |
| 50 | 323 | 0,047 ± 5,77E-09 ^f | 412,63 ± 5,142 ^f | 0,9922 |
| 60 | 333 | 0,169 ± 3,61E-08 ^a | 113,96 ± 2,412 ^a | 0,9912 |
| 70 | 343 | 0,714 ± 1,07E-07 ^b | 26,96 ± 0,407 ^b | 0,9699 |
| 80 | 353 | 1,120 ± 1,15E-07 ^g | 17,16 ± 0,176 ^g | 0,9684 |
| 90 | 363 | 2,140 ± 2,19E-07 ^h | 8,99 ± 0,092 ^h | 0,9738 |

*Letras iguais indicam que não há diferença significativa entre as médias em cada coluna, com $p < 0,05$.

Os resultados obtidos para a degradação das antocianinas dos extratos de antocianinas de *Vitis vinifera L. Brasil* e *Euterpe edulis martius*, evidenciam que o processo seguiu um modelo de cinética de primeira ordem. As Figuras 6 e 7 demonstram esse comportamento.

Mercali et al. (2013) também descreveram o mesmo modelo de degradação das antocianinas do extrato de acerola no intervalo de temperatura de 75 a 90°C, assim como Kechinski et al. (2010) para as antocianinas do extrato de mirtilo entre 40 a 80°C.

Wang e Xu (2007) atribuíram o mesmo comportamento à degradação de antocianinas do extrato de amora preta submetido a temperaturas entre 60 e 90°C.

Para a faixa estudada, entre 50 a 90°C pode-se observar que as antocianinas degradaram-se mais rapidamente com o aumento da temperatura, e conseqüentemente pode ser observado o aumento dos valores de k_d . Para a meia-vida, tempo em que a concentração inicial de antocianina reduz-se a metade, houve um aumento com o decréscimo da temperatura.

Esse mesmo comportamento foi observado por Coelho (2011) na degradação de antocianinas do extrato de uva (*Vitis vinifera L. Brasil*), entre as temperaturas de 55 a 85°C. Para a temperatura de 55°C o valor da meia-vida ($t_{1/2}$) foi menor à medida que houve um

incremento da temperatura, alcançando-se 78 h para a temperatura de 55°C e 4,2 h para a temperatura de 85°C.

Comportamento similar foi observado também por Bordignon et al. (2007) na degradação do extrato de antocianinas de uva (*Vitis labrusca L.*), entre as temperaturas de 7 a 27°C. Para a temperatura de 7°C a meia-vida foi de 1514 h enquanto que para 27°C foi de 931 h. Também para as antocianinas do extrato de uva, Xu et al. (2015) obtiveram o mesmo comportamento descrito anteriormente.

Wang e Xu (2007) obtiveram uma meia-vida de 4,7 h quando submeteram as antocianinas do extrato de amora preta (*Rubus fruticosus L.*) à temperatura de 80°C, similar ao obtido para antocianinas do extrato de *Vitis vinifera L. Brasil* quando submetido à mesma temperatura.

Kechinski et al. (2010) também observaram uma meia-vida para as antocianinas do extrato de mirtilo (*Vaccinium achei*), similar ao obtido para o extrato de *Vitis vinifera L. Brasil*, quando processado a 60°C.

Para a faixa de temperatura estudada, entre 50 a 90°C, observou-se que a constante cinética de degradação das antocianinas do extrato de *Vitis vinifera L. Brasil* é maior que a do extrato de antocianinas de *Euterpe edulis martius*, sendo que a maior diferença da constante de degradação térmica entre as temperaturas estudadas foi para a temperatura de 60°C de 77,79% e a menor 72,08% para a temperatura de 70°C. Para a meia-vida, a maior diferença observada entre os extratos, foi de 77,80% para a temperatura de 60°C e a menor de 72,08% para a temperatura de 70%.

Estatisticamente, para as mesmas temperaturas as constantes de degradação térmica foram diferentes para as antocianinas de *Vitis vinifera L. Brasil* e para as antocianinas de *Euterpe edulis martius*, evidenciando que a intensidade da degradação das antocianinas para as duas fontes se dá de forma diferente.

Essa diferença entre as constantes de degradação térmica pode estar relacionada com o mecanismo de degradação das antocianinas. Patras et al. (2010) relataram que se sabe relativamente pouco sobre o mecanismo de degradação das antocianinas, apenas alguns autores propuseram possíveis rotas de degradação (PALAMIDIS e MARKAKIS 1978; MARKAKIS, LIVING e FILLERS 1957; ADAMS 1973). Cabrita et al. (2014) sugere um mecanismo de degradação para as antocianinas, onde o cátion flavílio é a espécie dominante a pH baixo, conferindo estabilidade a estrutura.

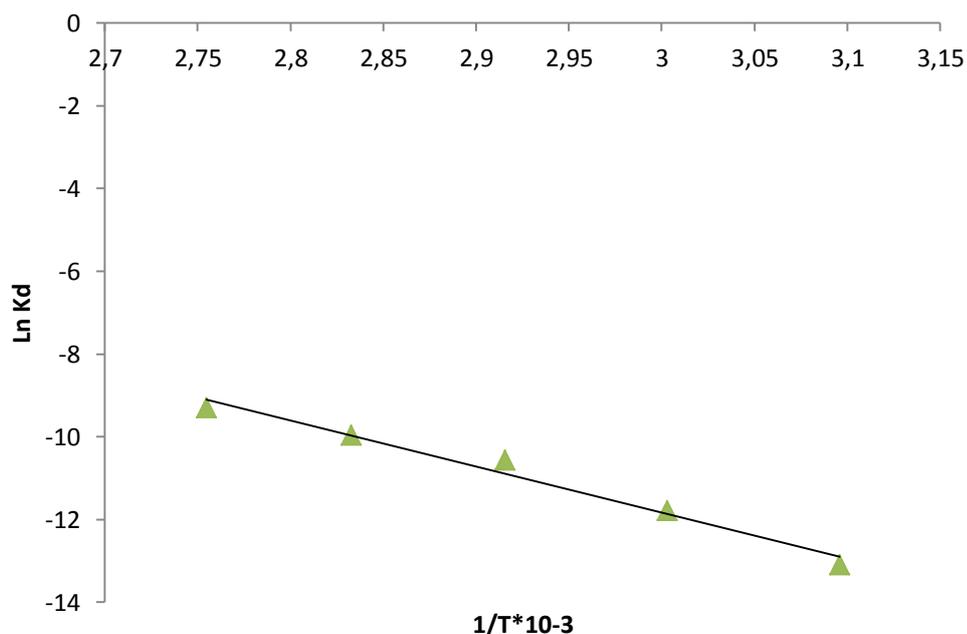
De acordo com os resultados obtidos, o fato das antocianinas extraídas da *Vitis vinífera L. Brasil* terem se degradado mais rapidamente que as extraídas da outra espécie, pode ser atribuído à predominância da malvidina nos extratos de antocianinas de *Vitis vinífera L. Brasil* e da cianidina para o extrato de antocianinas de *Euterpe edulis martius* (BURIN, 2010; SANTIN, 2006; BOBIO e BOBIO, 1995; BRITO et al., 2007; RUFINO et al., 2010).

Conseqüentemente, como a cianidina possui um grupo maior de hidroxilas, essas são capazes de liberar uma maior quantidade de prótons H^+ no meio reacional. Dessa forma, o equilíbrio se deslocará no sentido de formação do cátion flavílio, influenciando na velocidade da reação de degradação (Cabrita et al., 2014).

Também, pode-se relacionar essa diferença no processo degradativo das antocianinas, devido ao uso de solventes específicos para cada espécie, Etanol/HCl para a *Vitis vinífera L. Brasil* e água para a *Euterpe edulis martius*.

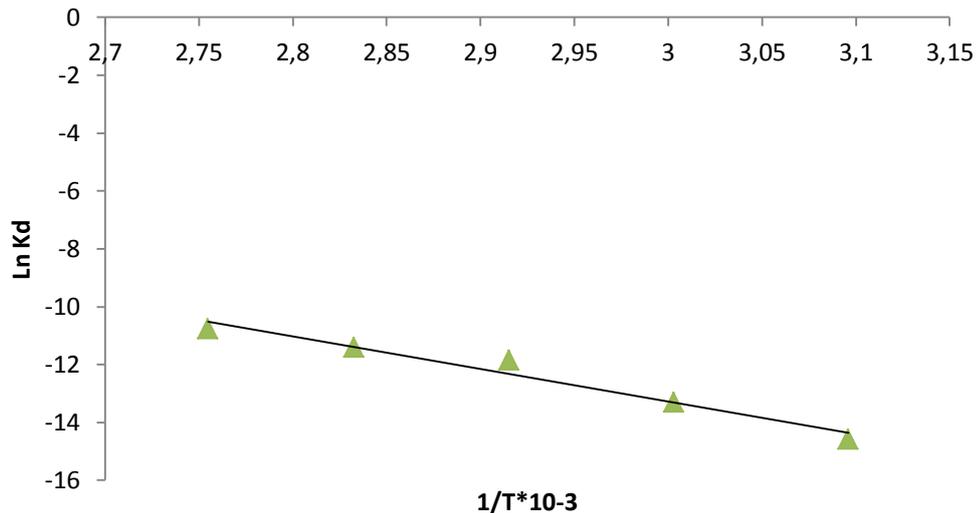
A dependência da temperatura com a degradação das antocianinas, que causam a perda da cor, pode ser observada correlacionando-se o inverso das temperaturas com o logaritmo das constantes cinéticas de degradação térmica para cada condição estudada, conforme Figura 8 e 9 para os extratos de *Vitis vinífera L. Brasil* e *Euterpe edulis martius*, respectivamente.

Figura 8 - Dados experimentais das constantes de degradação térmica (k_d) em função da temperatura para o cálculo da energia de degradação (E_d) através da equação de Arrhenius para *Vitis vinífera L. Brasil*



O fator de frequência (A) assim como a energia de ativação da reação de degradação (E_d) para os extratos de antocianinas de *Vitis vinifera L. Brasil* e *Euterpe edulis martius*, foram determinados a partir da equação de Arrhenius, e são apresentados na Tabela 5.

Figura 9 - Dados experimentais das constantes de degradação térmica (k_d) em função da temperatura para o cálculo da energia de degradação (E_d) através da equação de Arrhenius para *Euterpe edulis martius*



O fator de frequência nos apresenta a fração de colisões entre as moléculas, que juntas vão possuir a energia mínima para fazer com que a reação ocorra, esta representada pela energia de ativação que é considerada a energia mínima que as moléculas reagentes devem possuir antes que a reação ocorra (FOGLER, 2009).

Os resultados evidenciaram que o extrato de antocianinas de *Euterpe edulis martius* necessitou de uma maior energia para ativar a reação de degradação térmica, quando comparado ao extrato de antocianinas de *Vitis vinifera L. Brasil*. Ainda esse resultado corrobora com os resultados obtidos para as constantes cinéticas de degradação térmica – menores para os extratos de antocianinas de *Euterpe edulis martius*, evidenciando um processo degradativo mais lento que exige um aumento da energia de ativação.

Tabela 5 - Valores de energia de ativação da reação de degradação (E_d) e fator de frequência (A) para antocianinas de *Vitis vinifera L. Brasil* e *Euterpe edulis martius*

| | E_d (kJ/mol) | A (s^{-1}) | R^2 |
|---------------------------------|--------------------|----------------|--------|
| <i>Vitis vinifera L. Brasil</i> | 92,23 ^a | 2,07E+09 | 0,9795 |
| <i>Euterpe edulis martius</i> | 93,62 ^b | 8,12E+08 | 0,9655 |

*Letras iguais indicam que não há diferença significativa entre as médias com $p < 0,05$.

Kirca e Cemeroglu (2003) determinaram uma energia de ativação para a reação de degradação das antocianinas do extrato de laranja-de-sangue (*Moro*), para uma faixa de temperatura de 70 a 90°C, de 89,5 kJ/mol. Coelho (2011) determinou a energia de ativação para a reação de degradação das antocianinas do extrato de uva (*Vitis Vinífera L. Brasil*), como sendo 95,2 kJ/mol para uma faixa de temperatura de 55 a 85°C, resultado similar ao encontrado para a *Euterpe edulis martius*, 93,62 kJ/mol para a faixa de temperatura de 50 a 90°C e para *Vitis vinífera L. Brasil* que foi de 92,23 kJ/mol.

Com os dados experimentais das constantes cinéticas de degradação foram calculados os valores do tempo de redução decimal (D), e do coeficiente de temperatura (Q_{10}), apresentados nas Tabelas 6, 7, 8 e 9 para cada extrato.

Tabela 6 - Valores experimentais do tempo de redução decimal (D) para *Vitis vinífera L. Brasil*, nas temperaturas avaliadas

| T (°C) | k_d (s ⁻¹) | D (s) |
|--------|--------------------------|----------|
| 50 | 2,05E-06 | 1,12E+06 |
| 60 | 7,40E-06 | 3,11E+05 |
| 70 | 2,60E-05 | 8,86E+04 |
| 80 | 4,70E-05 | 4,90E+04 |
| 90 | 9,10E-05 | 2,53E+04 |

Tabela 7 - Valores calculados de coeficiente de temperatura (Q_{10}) e valor z para os extratos de antocianinas de *Vitis vinífera L. Brasil*

| Faixa de Temperatura (°C) | Q_{10} | z (°C) |
|---------------------------|----------|--------|
| 50 – 60 | 0,277 | |
| 60 – 70 | 3,514 | 24,39 |
| 70 – 80 | 1,808 | |
| 80 – 90 | 1,936 | |

Tabela 8 - Valores experimentais do tempo de redução decimal (D), para *Euterpe edulis martius*, nas temperaturas avaliadas

| T (°C) | k_d (s ⁻¹) | D (s) |
|--------|--------------------------|----------|
| 50 | 4,67E-07 | 4,93E+06 |
| 60 | 1,69E-06 | 1,36E+05 |
| 70 | 7,14E-06 | 3,22E+04 |
| 80 | 1,12E-05 | 2,05E+04 |
| 90 | 2,14E-05 | 1,08E+04 |

Tabela 9 - Valores calculados de coeficiente de temperatura (Q_{10}) e valor z para os extratos de antocianinas de *Euterpe edulis martius*

| Faixa de Temperatura (°C) | Q_{10} | z (°C) |
|---------------------------|----------|--------|
| 50 - 60 | 0,276 | |
| 60 - 70 | 4,227 | 24,09 |
| 70 - 80 | 1,571 | |
| 80 - 90 | 1,908 | |

Com os dados de D, para cada extrato, foi possível o cálculo do valor z, plotando-se o gráfico de $\log(D)$ versus temperatura, estes são apresentados pelas Figuras 10 e 11 para cada extrato, respectivamente.

Figura 10 - Dados experimentais de D, para o cálculo do valor z, para os extratos de antocianinas de *Vitis vinifera L Brasil*

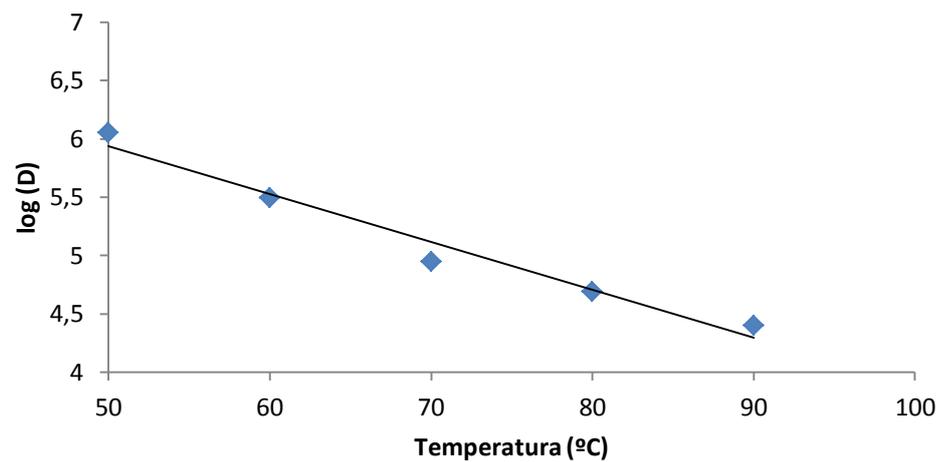
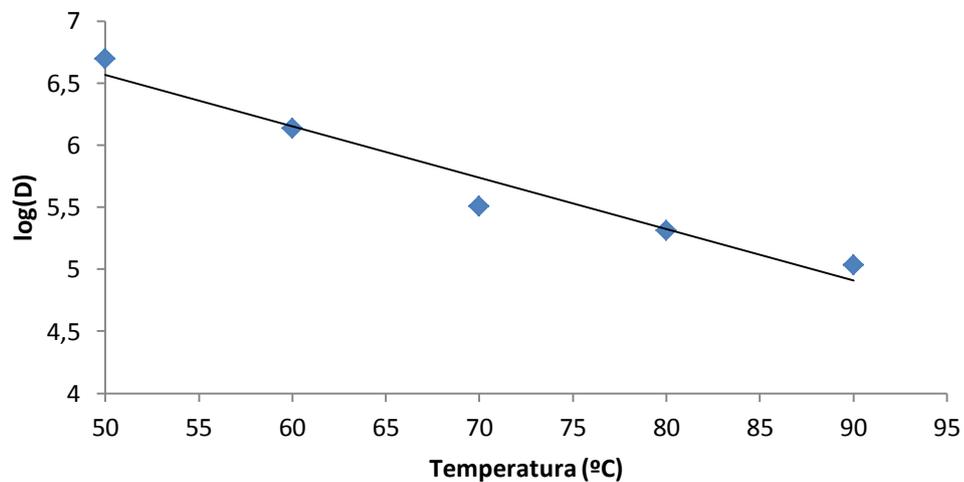


Figura 11 - Dados experimentais de D, para o cálculo do valor z, para os extratos de antocianinas de *Euterpe edulis martius*



Kirca et al. (2006) e Kechinski et al. (2010) descreveram os coeficientes de temperatura para a degradação das antocianinas dos extratos de uva e mirtilo, determinados entre temperaturas similares as estudadas para os extratos de antocianinas de *Vitis vinifera L. Brasil* e *Euterpe edulis martius*, próximos aos encontrados para estas espécies. O primeiro autor obteve Q_{10} de 2,2 entre 80 e 90°C e de 2,0 entre 70 e 80°C, enquanto que o segundo obteve 2,95 entre 60 e 70°C.

Os valores de D, Q_{10} e z apresentaram diferença entre os extratos de antocianinas analisados de *Vitis Vinífera L. Brasil* e *Euterpe edulis martius* devido ao fato de que as constantes de degradação térmica foram diferentes para cada fruta analisada, também ao tipo de antocianina predominantemente presente em cada extrato, que pode influenciar no equilíbrio da reação, alterando a constante de degradação térmica. Para o valor de Q_{10} para a faixa de 80 a 90°C a diferença foi de 1,45%, já para a faixa de 60 a 70°C foi de 16,87%, já para o valor z a diferença foi de 1,23%, entre os dois extratos.

O valor do tempo de redução decimal (D) diminuiu com o acréscimo de temperatura, para os dois extratos avaliados, comportamento este observado também por Mercali et al. (2013). Como o processo degradativo se intensifica a medida que a temperatura aumenta, é justificável que o tempo para que ocorra a redução na concentração inicial seja maior para as temperaturas mais baixas.

Mercali et al (2015) determinaram um valor de z de 32,4 °C no processo degradativo e antocianinas do extrato de jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) entre 70 e 90°C. As diferenças encontradas em relação aos valores de z obtidos pela autora comparado aos calculados para os extratos de antocianinas de *Vitis Vinífera L. Brasil* e *Euterpe edulis martius*, foram na ordem de 24,72% e 25,64% e podem ser atribuídas ao fato de se ter trabalhado com uma faixa de temperatura com maior amplitude que a da autora, abrangendo a partir de 50°C.

Os valores z obtidos foram de 24,39°C para as antocianinas de *Vitis Vinífera L. Brasil* e de 24,04°C para as antocianinas de *Euterpe edulis martius*. Estes representam a variação do intervalo de temperatura que ocasiona uma variação de dez vezes na velocidade de degradação das antocianinas dessas espécies e, quanto menor seu valor, maior a variação da velocidade com a variação da temperatura de exposição (WANG et al., 2003).

Quando comparados os valores de z obtidos para as antocianinas de ambas as espécies, com os dados da literatura para micro-organismos na avaliação da destruição térmica, estes foram considerados elevados e, dessa forma, é menor a dependência do fator termodegradável

à variação da temperatura. Kobayashi et al. (2013) calcularam um valor z de 10,2°C para a enzima polifenoloxidase em uma faixa de temperatura de 35 a 55°C, enquanto Luu-Thi et al. (2014) calculou um valor z de 10,6°C para esporos de *Bacillus cereus*, em uma faixa de temperatura de 50 a 100°C. Já Ormus et al. (2015) o valor calculado foi de 9,32°C para uma faixa de temperatura de 75 a 95°C, para lisozima.

Ou seja, em um processo onde se deseja destruir os microrganismos, se aumentarmos a temperatura haverá a destruição dos microrganismos e não a degradação da antocianina presente no extrato aplicado como corante, sendo este um ponto de extrema importância para a aplicação do extrato de antocianinas como corante na indústria alimentícia, a sua degradação ser mais lenta quando comparado com a destruição dos microrganismos.

4.2 Análise termodinâmica do processo de degradação de antocianinas

Os valores das constantes de degradação (k_d) e energia de degradação (E_d) foram utilizados para calcular as funções termodinâmicas, que estão apresentadas nas Tabelas 10 e 11.

Tabela 10 - Funções termodinâmicas para as antocianinas de *Vitis vinifera L. Brasil*

| T(°C) | T(K) | ΔH (kJ/mol) | ΔS (J/mol.K) | ΔG (kJ/mol) |
|-------|------|---------------------|----------------------|---------------------|
| 50 | 323 | 89,77 | -76,55 | 114,49 |
| 60 | 333 | 89,68 | -74,73 | 114,57 |
| 70 | 343 | 89,60 | -72,62 | 114,51 |
| 80 | 353 | 89,52 | -75,58 | 116,20 |
| 9 | 363 | 89,43 | -77,53 | 117,58 |

Tabela 11 - Funções termodinâmicas para as antocianinas de *Euterpe edulis martius*

| T(°C) | T(K) | ΔH (kJ/mol) | ΔS (J/mol.K) | ΔG (kJ/mol) |
|-------|------|---------------------|----------------------|---------------------|
| 50 | 323 | 90,94 | -53,42 | 108,19 |
| 60 | 333 | 90,86 | -67,75 | 113,42 |
| 70 | 343 | 90,77 | -79,95 | 118,19 |
| 80 | 353 | 90,69 | -99,90 | 125,96 |
| 90 | 363 | 90,61 | -118,14 | 133,49 |

Os valores para ΔH foram semelhantes para os extratos de antocianinas de *Vitis vinifera L. Brasil* e *Euterpe edulis martius* para cada temperatura estudada, havendo uma diminuição com o aumento da temperatura, para os dois extratos. Isto significa que a energia a ser quebrada para alcançar o estado de transição é semelhante nas temperaturas avaliadas 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) para antocianinas do extrato de jabuticaba, também observaram os mesmos comportamentos para a entalpia.

A energia livre de Gibbs para a degradação das antocianinas tendeu a aumentar sutilmente com o aumento da temperatura para ambos os extratos estudados e, o sinal positivo para ΔG demonstrou a não espontaneidade da reação. Dessa forma, para todas as temperaturas estudadas e para as antocianinas de ambos os extratos, a reação de degradação não foi espontânea entre 50 e 90°C. Mercali et al. (2013) obtiveram o mesmo comportamento na degradação das antocianinas da polpa de acerola, através do aquecimento convencional entre 75 e 90°C.

Segundo Vikram et al. (2005), ΔS demonstra a desordem das moléculas e seu valor negativo sugere que o estado de transição das moléculas está mais organizado quando comparado com o início da reação. Consequentemente a formação do complexo ativado está interligada a uma diminuição da entropia. Para ambos os extratos estudados a entropia de ativação da reação de degradação das antocianinas tendeu a diminuir com o aumento da temperatura. Georgieva et al. (2012) diz que baixos valores de entropia indicam que o material está mais próximo do seu estado de equilíbrio termodinâmico, ou seja, está pouco reativo e consequentemente há um aumento no tempo necessário para formar o complexo ativado.

Mercali et al. (2013) analisou as funções termodinâmicas do processo degradativo das antocianinas da polpa de acerola, para uma faixa de temperatura de 70 a 90°C, chegando a resultados próximos aos encontrados para as antocianinas de *Vitis vinifera L. Brasil* e *Euterpe edulis martius*. Para a temperatura de 80°C os valores do ΔH , ΔG e ΔS foram de 71,87 e 100,97 kJ/mol e -82,43 J/mol.K, respectivamente.

Mercali et al (2015) determinou valores para ΔH de 71 kJ/mol.K, ΔG de 102,5 kJ/mol e ΔS de -91,7 kJ/mol.K, para uma temperatura de 70°C em antocianinas de jabuticaba.

Segundo Georgieva et al. (2012), Mercali et al. (2013), Mercali et al. (2015), o valor positivo calculado para o ΔH representa um estado endotérmico entre o reagente e o complexo ativado, que produz um aumento da degradação com o aumento da temperatura. Como seu valor representa a medida da barreira a ser quebrada para que as moléculas entrem em reação se o valor ΔH for baixo, ele favorece a formação do complexo ativado.

Mercali et al. (2015) consideraram altos os valores de entropia de ativação similares aos obtidos na degradação das antocianinas de *Vitis vinifera L. Brasil* e *Euterpe edulis martius*. Assim, nessa condição, pode ser considerado que o material está longe do seu estado de equilíbrio termodinâmico, possibilitando que o sistema reaja de forma mais rápida para produzir o complexo ativado em função da sua alta reatividade.

4.3 Avaliação da atividade antioxidante

Os resultados para a atividade antioxidante estão apresentados na Tabela 12 para os extratos de antocianinas de *Vitis vinifera L. Brasil* e na Tabela 13 para os extratos de antocianinas de *Euterpe edulis martius* para todas as metodologias empregadas.

Tabela 12 – Capacidade antioxidante dos extratos de antocianinas de *Vitis vinifera L. Brasil*

| | <i>Vitis vinifera L. Brasil</i> | |
|--|---------------------------------|-----------------------|
| | Pré- Processamento | Pós- Processamento |
| ABTS (μM Trolox/g de polpa de fruta) | 480,32 ^a | 411,61 ^b |
| DPPH EC ₅₀ ($\mu\text{g/mL}$) | 45,81 ^a | 53,93 ^b |
| FRAP (μM FeSO ₄ /g de polpa de fruta) | 378,57 ^a | 347,48 ^b |
| Fenólicos Totais (mg ac. galico /g de polpa de fruta) | 2,79 ^a | 2,48 ^b |

*Letras iguais indicam que não há diferença significativa entre as médias nas linhas, com $p < 0,05$.

Tabela 13 - Capacidade antioxidante dos extratos de antocianinas de *Euterpe edulis martius*

| | <i>Euterpe edulis martius</i> | |
|--|-------------------------------|-----------------------|
| | Pré- Processamento | Pós- Processamento |
| ABTS (μM Trolox/g de polpa de fruta) | 64,53 ^a | 50,70 ^b |
| DPPH EC ₅₀ ($\mu\text{g/mL}$) | 88,00 ^a | 119,00 ^b |
| FRAP (μM FeSO ₄ /g de polpa de fruta) | 233,39 ^a | 223,65 ^b |
| Fenólicos Totais (mg ac. galico /g de polpa de fruta) | 29,00 ^a | 27,88 ^b |

*Letras iguais indicam que não há diferença significativa entre as médias nas linhas, com $p < 0,05$.

Utilizando a metodologia de fenólicos totais pelo método 9110 da AOAC (1980), para os extratos de antocianinas de *Euterpe edulis martius*, o valor calculado foi de 29 mg de ácido gálico/g de fruta fresca, valor alto se comparado ao encontrado para a mesma fruta, de 14,66 mg de ácido gálico/g de fruta fresca segundo Borges et al. (2013). Já se comparado com

Rufino et al. (2010), o valor é muito próximo, sendo ele de 32,68 mg de ácido gálico/g de fruta fresca. A diferenciação dos valores pode ser justificada pela influência do tempo de maturação da fruta e região em que foi colhida. Segundo Spatafora et al. (2013) para a uva da espécie *Vitis vinífera*, da variedade cabernet sauvignon o valor para o teor de fenólicos foi de 23,2 mg de ácido gálico/g de fruta fresca, similar ao determinado. Comparativo apresentado também na Tabela 14.

Tabela 14- Dados fornecidos pela literatura da capacidade antioxidante pela metodologia de fenólicos totais para *Euterpe edulis martius*

| Fenólicos Totais (mg ac. gálico/g de fruta fresca) | | |
|---|-------------------------------|-------------------------|
| Borges et al. (2013) | Rufino et al. (2010) | Spatafora et al. (2013) |
| <i>Euterpe edulis martius</i> | <i>Euterpe edulis martius</i> | <i>Vitis vinífera</i> |
| 14,66 | 32,68 | 23,2 |

Já para o extrato de antocianinas de *Vitis vinífera L. Brasil* o valor calculado para os fenólicos totais foi de 2,79 mg de ácido gálico/g de fruta fresca, muito próximo ao determinado por Ramchandani et al. (2010) para *Vitis vinífera*, de 2,36 mg de ácido gálico/g de fruta fresca. Também foi muito similar ao encontrado por Meng et al. (2012) para *Vitis davidii Foex*, de 2,90 mg de ácido gálico/g de fruta fresca e por Chiou et al. (2014) para *Vitis vinífera L. var. Apyrena*, de 2,16 mg de ácido gálico/g de fruta fresca. Comparativo apresentado também na Tabela 15

Tabela 15 - Dados fornecidos pela literatura da capacidade antioxidante pela metodologia de fenólicos totais para *Vitis vinífera L. Brasil*

| Fenólicos Totais (mg ac. gálico/g de fruta fresca) | | |
|---|---------------------------|---------------------------------------|
| Ramchandani et al. (2010) | Meng et al. (2012) | Chiou et al. (2014) |
| <i>Vitis vinífera</i> | <i>Vitis davidii Foex</i> | <i>Vitis vinífera L. var. Apyrena</i> |
| 2,36 | 2,9 | 2,16 |

Para os extratos de antocianinas de *Euterpe edulis martius* e *Vitis vinífera L. Brasil*, na metodologia aplicada com o radical (2,2-difenil-1- picirilhidrazila) DDPH, os resultados são expressos como EC₅₀, que é a quantidade de antioxidantes necessária para diminuir em 50% a concentração inicial de DPPH da solução. Sendo assim, quanto menor o valor do EC₅₀, menor terá sido o valor do extrato utilizado para reduzir o radical DPPH• e maior a sua atividade antioxidante (COSTA et al, 2010). Para a *Euterpe edulis martius*, os valores calculados pela

literatura estão apresentados na Tabela 16, sendo que o valor calculados para o extrato pré-degradação foi de 88,00 $\mu\text{g/mL}$, próximo ao encontrado por Dalarmi (2012) para o extrato bruto da folha de *Dalbergia brasiliensis Vogel*, de 72,48 $\mu\text{g/mL}$, assim como similar ao encontrado por Amico et al. (2008) para o bagaço de uva de Cabernet Sauvignon, de 88,3 $\mu\text{g/mL}$.

Tabela 16 - Dados fornecidos pela literatura da capacidade antioxidante pela metodologia de redução do radical livre DPPH para *Euterpe edulis martius*

| DPPH ($\mu\text{g/mL}$) | |
|-------------------------------------|---------------------|
| Dalarmi (2012) | Amico et al. (2008) |
| <i>Dalbergia brasiliensis Vogel</i> | Cabernet sauvignon |
| 72,48 | 88,3 |

Para o extrato de antocianinas de *Vitis vinífera L. Brasil*, os valores calculados pela literatura estão apresentados na Tabela 17, a atividade antioxidante calculada pelo método DPPH apresentou valor de EC_{50} de 45,81 $\mu\text{g/mL}$, próximo ao encontrado por Dalarmi (2012) para o extrato bruto da casca de *Dalbergia brasiliensis Vogel*, de 48,30 $\mu\text{g/mL}$, similar também ao encontrado por Pari e Suresh (2008) para a *Vitis Vinífera L.* com EC_{50} de 46,17 $\mu\text{g/mL}$. Já Leite-Legatti et al. (2012) para frutos de jabuticaba, o valor encontrado foi de 45,38 $\mu\text{g/mL}$, ficando próximo ao avaliado para a uva.

Tabela 17 - Dados fornecidos pela literatura da capacidade antioxidante pela metodologia de redução do radical livre DPPH para *Vitis vinífera L. Brasil*

| DPPH ($\mu\text{g/mL}$) | | |
|-------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| Dalarmi (2012) | Pari e Suresh (2008) | Leite-Legatti et al. (2012) |
| <i>Dalbergia brasiliensis Vogel</i> | <i>Vitis Vinífera L.</i> | Jabuticaba |
| 48,3 | 46,17 | 45,38 |

Na avaliação da atividade antioxidante com o método ABTS os valores calculados pela literatura estão apresentados na Tabela 18, já os calculados para o extrato de antocianinas de *Euterpe edulis martius*, apresentou um valor de 64,53 $\mu\text{M Trolox/g}$ de fruta fresca, próximo ao encontrado para frutos de baguaçu por Kuskoski et al. (2006), de 74,1 $\mu\text{M Trolox/g}$ de fruta fresca, assim como também ao encontrado para *Artemisia absinthium* por Sahin et al. (2013) que apresentou um valor máximo de 57,7 $\mu\text{M Trolox/g}$. Segundo Rufino et al. (2010), para a mesma família da *Euterpe edulis martius*, o açaí apresentou um valor 64,5,1

μM Trolox/g de fruta fresta, enquanto que a acerola apresentou resultados superiores de 96,6 μM Trolox/g de fruta fresta. Comparativo apresentado também na Tabela 18.

Tabela 18 - Dados fornecidos pela literatura da capacidade antioxidante pela metodologia de redução do radical livre ABTS para *Euterpe edulis martius*

| ABTS (μM Trolox/g de fruta fresca) | | |
|--|-----------------------------|-------------------------------|
| Kuskoski et al. (2006) | Sahin et al. (2013) | Rufino et al. (2010) |
| baguaçu | <i>Artemisia absinthium</i> | <i>Euterpe edulis martius</i> |
| 74,1 | 57,7 | 64,51 |

No extrato de antocianinas de *Vitis vinifera L. Brasil*, o valor da atividade antioxidante pelo método ABTS foi de 480,32 μM Trolox/g de fruta fresca, os valores calculados pela literatura estão apresentados na Tabela 19. Valores calculados próximos aos encontrados por Rufino et al. (2010), para o mucuri que foi de 412 μM Trolox/g de fruta fresca e para o puçá-preto de 346 μM Trolox/g de fruta fresta e a jabuticaba de 317 μM Trolox/g de fruta fresca, estas que são todas frutas tropicais brasileiras. Enquanto que Gong et al. (2012), para *Tagetes erecta L.* o valor da atividade antioxidante foi de 559 μM Trolox/g.

Tabela 19 - Dados fornecidos pela literatura da capacidade antioxidante pela metodologia de redução do radical livre ABTS para *Vitis vinifera L. Brasil*

| ABTS (μM Trolox/g de fruta fresca) | | | |
|--|----------------------|----------------------|--------------------------|
| Rufino et al. (2010) | Rufino et al. (2010) | Rufino et al. (2010) | Gong et al. (2012) |
| mucuri | puçá-preto | jabuticaba | <i>Tagetes erecta L.</i> |
| 412 | 346 | 317 | 559 |

O quarto método empregado para a determinação da atividade antioxidante foi o FRAP, os valores calculados pela literatura estão apresentados na Tabela 20, que para o extrato de antocianinas de *Euterpe edulis martius* os valores encontrados foram de 233,39 μM FeSO_4/g de fruta fresca, similar aos encontrados por Rufino et al. (2010) para o açaí de 220 μM FeSO_4/g de fruta fresca, para o gurguri que foi de 279 μM FeSO_4/g de fruta fresca e inferior ao encontrado para a murta que foi de 299 μM FeSO_4/g de fruta fresca estas que são todas frutas tropicais brasileiras.

Tabela 20 - Dados fornecidos pela literatura da capacidade antioxidante pela metodologia de redução do ferro para *Euterpe edulis martius*

| FRAP ($\mu\text{M FeSO}_4/\text{g}$ de fruta fresca) | | |
|--|----------------------|----------------------|
| Rufino et al. (2010) | Rufino et al. (2010) | Rufino et al. (2010) |
| <i>Euterpe edulis martius</i> | Gurguri | murta |
| 220 | 279 | 299 |

Para a *Vitis vinífera L. Brasil* os valores encontrados pela mesma metodologia foram de 378,57 $\mu\text{M FeSO}_4/\text{g}$ de fruta fresca, os valores calculados pela literatura estão apresentados na Tabela 21, que é similar aos encontrados para o puçá-coroa-do-frade que foi de 380 $\mu\text{M FeSO}_4/\text{g}$ de fruta fresca, e maior ao determinado para o mucuri, de 334 $\mu\text{M FeSO}_4/\text{g}$ de fruta fresca, estas todas frutas tropicais brasileiras encontrados por Rufino et al. (2010).

Tabela 21 - Dados fornecidos pela literatura da capacidade antioxidante pela metodologia de redução do ferro para *Vitis vinífera L. Brasil*

| FRAP ($\mu\text{M FeSO}_4/\text{g}$ de fruta fresca) | |
|--|----------------------|
| Rufino et al. (2010) | Rufino et al. (2010) |
| puçá-coroa-do-frade | mucuri |
| 380 | 334 |

Ainda é importante ressaltar que os diferentes solventes extratores utilizados para cada espécie, podem ter contribuído para a diferença entre as capacidades antioxidantes determinadas para a *Vitis vinífera L. Brasil* e *Euterpe edulis martius*, obedecendo ao mesmo método.

Após a determinação da atividade antioxidante pelos quatro métodos empregados, os extratos foram degradados termicamente à 90°C, para que fossem subsequentemente submetidos às mesmas análises de atividade antioxidante, pós-processamento térmico. A Tabela 22 apresenta o percentual de redução da atividade antioxidante para cada método aplicado para as duas espécies estudadas.

De acordo com os resultados pode-se perceber que as reduções para o extrato de antocianinas de *Euterpe edulis martius*, não se apresentaram elevadas, apresentando a maior porcentagem de redução para o método DPPH com 26,05% e a menor de 3,86% para a metodologia de fenólicos totais. Já para o extrato de antocianinas de *Vitis vinífera L. Brasil*, o comportamento foi o mesmo, com baixas reduções de atividade antioxidante, sendo a maior

delas também para o método DPPH em 15,06% e a menor para a metodologia FRAP de 8,21%. Estes valores evidenciam que a atividade antioxidante não é muito afetada quando o extrato é submetido à temperatura mais elevada proposta, de 90°C. He et al. (2015), também não observaram redução significativa na atividade antioxidante para sucos de frutas com adição de leite, quando aplicado os métodos ABTS e FRAP, utilizando uma temperatura de tratamento térmico de 63 e 121°C. Kim et al. (2015) também observaram que houve uma pequena redução na atividade antioxidante quando arroz, foi submetido a cozimento à 100°C.

Tabela 22 - Percentual de redução da atividade antioxidante para os extratos de antocianinas após degradação à 90°C

| Metodologia | Redução da atividade antioxidante após degradação térmica à 90°C (%) | |
|------------------|--|---------------------------------|
| | <i>Euterpe edulis martius</i> | <i>Vitis vinífera L. Brasil</i> |
| ABTS | 21,43 | 14,31 |
| FRAP | 4,17 | 8,21 |
| Fenólicos Totais | 3,86 | 11,38 |
| DPPH | 26,05 | 15,06 |

Dessa forma, o fato da manutenção da atividade antioxidante dos extratos de antocianina de *Euterpe edulis martius* e *Vitis vinífera L. Brasil*, agrega ainda maior potencial ao seu uso na indústria alimentícia, em processamentos a temperatura em torno da estudada, 90°C.

5 CONCLUSÃO

Os extratos de antocianinas de *Vitis vinífera L. Brasil* e de *Euterpe edulis martius*, seguiram um modelo de degradação de 1ª ordem e os valores das constantes de degradação térmica aumentaram com o acréscimo da temperatura, reduzindo a sua meia-vida. Com a determinação dos parâmetros cinéticos para cada fruta, pôde-se concluir que a degradação das antocianinas de *Euterpe edulis martius* foi mais lenta quando comparada com o extrato das antocianinas de *Vitis vinífera L. Brasil*, diferença esta que pode ter sido influenciada pela diferença de solvente extrator utilizado, para a *Vitis vinífera L. Brasil* Etanol/HCl e para a *Euterpe edulis martius* água.

As energias de ativação das reações de degradação dos extratos de antocianinas foram de 92,23 kJ/mol para a *Vitis vinífera L. Brasil* e de 93,62 kJ/mol para a *Euterpe edulis martius*. O tempo de redução decimal diminuiu com o acréscimo da temperatura para as duas fontes estudadas, enquanto o valor z evidenciou que há uma menor dependência do fator termodegradável à variação da temperatura, para os dois extratos de antocianinas. O coeficiente de temperatura mostrou que, para o intervalo entre 60 e 70°C, a cinética de degradação foi mais afetada pela temperatura, para ambos os extratos de antocianinas.

O comportamento termodinâmico para os dois extratos de antocianinas se apresenta similar na faixa de temperatura entre 50 a 90°C, havendo variações para a entalpia de 89,77 kJ/mol a 89,43 kJ/mol, para a entropia de -76,55 J/mol.K a -77,53 J/mol.K e para a energia livre de Gibbs de 114,49 kJ/mol a 117,58 kJ/mol para o extrato de antocianinas de *Vitis vinífera L. Brasil*. Já para o extrato de antocianinas de *Euterpe edulis martius* a variação da entalpia foi entre 89,77 kJ/mol e 89,43 kJ/mol, a entropia entre -76,55 J/mol.K e -77,53 J/mol.K e a energia livre de Gibbs entre 114,49 kJ/mol e 117,58 kJ/mol. Assim, foi possível caracterizar a reação de degradação das antocianinas como endotérmica, não-espontânea e que o estado de transição das moléculas de antocianina está estruturalmente mais organizado.

Ainda, verificou-se que para os extratos de antocianinas submetidos a mais alta temperatura de estudo, 90°C, não houve um grande comprometimento na atividade antioxidante, que se manteve ainda em quantidade expressiva.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Caracterização dos subprodutos gerados pela degradação das antocianinas;
- Avaliar a estabilidade dos extratos a diferentes condições de pH, presença ou ausência de oxigênio e presença ou ausência de luz, sobretudo da espécie *Euterpe edulis martius*;
- Aplicar, após a purificação adequada, o extrato em um produto alimentício para assim avaliar a degradação da cor em um processo em condições similares as da indústria.

7 REFERÊNCIAS

ADAMS, J. B. Thermal degradation of anthocyanins with particular reference to the 3-glycosides of Cianidin I. in acidified aqueous solution at 100 °C. **Journal of Science and Food Agriculture**, v. 24, p. 747-762, 1973.

AHMED, J.; SHIVHARE, U. S.; SANDHU, S. Thermal degradation kinetics of carotenoids and visual color of papaya puree. **Journal of Food Science**, v. 67, p. 2692–2695, 2002.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Fonte de pesquisa referente à legislação (resoluções) sobre produtos alimentícios 2010**. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/mercosul/alimentos/51_00.htm>. Acesso em: 2 jun. 2014

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Resolução nº 44 de 1977**. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/29906780474588e892cdd63fbc4c6735/RESOLUCAO_CNNPA_44_1977.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 6. Mai. 2014.

ALIGHOURCHI, H.; BARZEGAR, M. Some physicochemical characteristics and degradation kinetic of anthocyanin of reconstituted pomegranate juice during storage. **Journal of Food Engineering**, v. 90, p. 179-185, 2009.

ALONSO, A.M. et al. Determination of antioxidant activity of wine byproducts and its correlation with polyphenolic content. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.50, p. 5832-5836, 2002.

AMICO, V. et al. Polyphenol-enriched fractions from Sicilian grape pomace: HPLC-DAD analysis and antioxidant activity. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 5960-5966, 2008.

ANDERSEN, O. M.; JORDHEIM, M. **Flavonoids: chemistry, biochemistry and applications**. Boca Raton: CRC Press, 2006. 1197 p.

ANTELO, F. S.; COSTA, J. A. V.; KALIL, S. J. Thermal degradation kinetics of the phycocyanin from *Spirulina platensis*. **Biochemical Engineering Journal**, v. 41, p. 43-47, 2008.

ARAÚJO, M. E. M. **Corantes naturais para têxteis – da antiguidade aos tempos modernos**. Texto de apoio ao curso de Mestrado em Química Aplicado ao Patrimônio Cultural. Lisboa: DQB: FCUL, 2005.

ARUOMA, O. I. et al. Characterization of food antioxidants, illustrated using commercial garlic and ginger preparations. **Food Chemistry**, v. 60, p. 149-156, 1997.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS – AOAC. **Official methods of analysis**. Washington: editora, 1980.

BARROS, A. A.; BARROS, E. B. P. **A química dos alimentos: produtos fermentados e corantes**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2010. 88 p.

BARROS, F. A. R.; STRINGHETA, P.C. Microencapsulamento de antocianinas. **Biotecnologia, Ciência & Desenvolvimento**, v. 36, p. 18-24, 2006.

BASTOS, A. C. L. M.; RODRIGUES, E. M. S.; SOUZA, J. P. I. **Físico-Química**. Belém: UFPA, 2011. 302 p.

BERACA. **BERACA product line**. Disponível em: <http://www.beraca.com/ingles/files/Beraca_2013-Catalog.pdf>. Acesso em: 08 jan. 2015.

BIANCHI, M. L. P.; ANTUNES, L. M. G. Radicais livres e os principais antioxidantes da dieta. **Revista de Nutrição**, v. 12, p. 123–130, 1999.

BICUDO, M. O. P. **Composição fenólica, atividade antioxidante e microencapsulação de frutos de juçara (*Euterpe edulis*): aspectos de interesse para a indústria de alimentos**. 2014. 142 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F.O. **Química do processamento de alimentos: pigmentos**. Campinas: Varela, 1995. 348 p.

BOBBIO, F. O. et al. Estudo da estabilidade das antocianinas da polpa de açaí (*Euterpe oleracea*). In: Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos, 3., 1999, Local. **Anais...** Campinas: UNICAMP, 1999.

BORDIGON-LUIZ, M. T. et al. Colour stability of anthocyanins from Isabel grapes (*Vitis labrusca L.*) in model systems. **LWT**, v. 40, p. 594–599, 2007.

BORGES, G. S. C. et al. Protective effect of *Euterpe edulis* M. on Vero cell culture and antioxidant evaluation based on phenolic composition using HPLC -ESI-MS/MS. **Food Research International**, v. 51, p. 363-369, 2013.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 28, p. 25-30, 1995.

BRAVO, L. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism and nutrition significance. **Nutrition Reviews**, v. 56, p. 317-333, 1998.

BRIDLE, P.; TIMBERLAKE, C.F. Anthocyanins as natural food colours – selected aspects. **Food Chemistry**, v. 58, p. 103-109, 1997.

BRITO, E. S. et al. Anthocyanins present in selected tropical fruits: acerola, jambolão, jussara, and guajiru. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 55, p. 9389-9394, 2007.

BROINIZI, P. R. B. et al. Avaliação da atividade antioxidante dos compostos fenólicos naturalmente presentes em subprodutos do pseudofruto de caju (*Anacardium occidentale* L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, p. 902-908, 2007.

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

BURIN, V. M. et al. Characterization and multivariate classification of grapes and wines of two Cabernet Referências 194 Sauvignon clones. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 46, p. 474-481, 2011.

BURIN, V. M. **Caracterização de clones da variedade Cabernet Sauvignon: uvas e vinhos de São Joaquim, Santa Catarina**. 2010. 158 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2010.

CABRITA, L., PETROV, V., PINA, F. On the thermal degradation of anthocyanidins: cyanidin. **RSC Advances**, v. 4, pp. 18939 – 18944, 2014.

CHIOU, A. et al. Anthocyanins content and antioxidant capacity of Corinthian currants (*Vitis vinifera* L., var. *Apyrena*). **Food Chemistry**, v. 146, p. 157-165, 2014.

CHIPAULT, J. R. et al. The antioxidant properties of natural spices. **Jornal of Food Science**, v.17, p. 46-55, 1952.

COELHO, A. G. **Estudo da degradação térmica de antocianinas de extratos de uva (*Vitis vinífera* L. 'Brasil') e Jabuticaba (*Myrciatis cauliflora*)**. 2011. 98 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

CONSTANT, P.B.L.; STRINGHETA, P.C.; SANDI, D. Corantes alimentícios. **Boletim do CEPPA**, Curitiba, v. 20, p. 203-220, 2002.

COOPER-DRIVER, G. A. Contributions of Jeffrey Harborne and co-workers to the study of anthocyanins. **Phytochemistry**, v. 56, p. 229–236, 2001.

CORZO, O.; BRACHO, N.; MARJAL, J. Color change kinetics of sardine sheets during vacuum pulse osmotic dehydration. **Journal of Food Engineering**, v. 75, p. 21–26, 2006.

COSTA, L. M. et al. Atividade antioxidante de pimentas do gênero *Capsicum*. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30, [p. 1-9], 2010.

CROFT, K. D. The chemistry and biological effects of flavonoids and phenolic acids. **The New York Academy of Science**, v. 854, p. 435-442, 1998.

DALARMI, L. **Estudo fitoquímico e avaliação das atividades biológicas da *Dalbergia brasiliensis*, Voegel**. 2012. 109 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

DALLOGO, R. M.; SMANIOTTO, A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, p. 433-437, 2005.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos de Fennema**. Porto Alegre: Artmed, 2010. 900 p.

FABRÍCIO, A. et al. **Estudo do comportamento de alguns pigmentos naturais**. Pernambuco: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sertão Pernambucano, 2010.

FALCÃO, L. D. Copigmentação intra e intermolecular de antocianinas: uma revisão. **Boletim do CEPPA**, v. 21, p. 351-366, 2003.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. Rio de Janeiro: LTC, 2009. 853 p.

FONTAN, R. C. I. et al. Cinética de inativação da peroxidase em água de coco. **Ciências Agrárias**, v. 33, p. 249-258, 2012.

FRANCIS, F.J. Food Colorants: anthocyanins. Critical Reviews. **Food Science Nutrition**, v. 28, p. 273-314, 1989.

FREITAS, A. A. **Reatividade química e fotoquímica de antocianinas em sistemas organizados**. 2005. 210 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2005.

FULEKI, T.; FRANCIS, F. J. Quantitative methods for anthocyanins: 1. Extraction and determination of total anthocyanin in cranberries. **Journal of Food Science**, v. 33, p. 72-77, 1968.

GEORGIEVA, V.; ZVEZDOVA, D.; VLAEV, L. Non-isothermal kinetics of thermal degradation of chitosan. **Chemistry Central Journal**, v. 1, p. 81-91, 2012.

GIUSTI, M. M.; WROLSTAD, R. E. Anthocyanins. Characterization and measurement of anthocyanins by UV–Visible spectroscopy. In: ____ **Current protocols in food analytical chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 2001.

GOMES, L. M. M. **Inclusão de Carotenoides de Pimentão Vermelho em Ciclodextrinas e Avaliação da Sua Estabilidade, Visando Aplicação Em Alimentos**. 2012. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Farmácia, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2012.

GONG, Y. et al. Optimization of extraction parameters of bioactive components from defatted marigold (*Tagetes erecta L.*) residue using response surface methodology. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, p. 9-16, 2012.

HAGIWARA, A. et al. 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 Letter**, v. 171, p. 17-25, 2001.

HARBORNE, J. B. **The Flavonoids**: advanced in research since 1986. Chapman and Hall: New York, 1994. 676 p.

HARBORNE, J.B.; GRAYER, R.J. **The flavonoids**: advances in research since 1980. London: Chapman & Hall, 1988. 161 p.

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

HE, Z. et al. Effect of simulated processing on the antioxidant capacity and in vitro protein digestion of fruit juice-milk beverage model systems. **Food Chemistry**, v. 175, p. 457-464, 2015.

INSTITUTO BRASILEIRO DO VINHO (IBRAVIN). **Dados de produção 2014**. Disponível em: <<http://www.ibravin.org.br/pt>>. Acesso em: 8 jan. 2015.

IONITA, P. Is DPPH Stable Free Radical a Good Scavenger for Oxygen Active Species. **Chemical Papers**, v. 59, p. 11-16, 2005.

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. 70, p. 5270-5273, 2005.

KAPADIA, G. J. et al. Inhibition of 12-O-tetradecanoylphorbol-13-acetate induced Epstein virus early antigen activation by natural colorants. **Cancer Letters**, v. 115, p. 173 –178, 1997.

KARA, S.; ERÇELEBI, E. A. Thermal degradation kinetics of anthocyanins and visual colour of Urmu mulberry (*Morus nigra L.*). **Jornal of Food Engineering**, v. 116, p. 541-547, 2013.

KATO, C. G.; TONHI, C. D.; CLEMENTE, E. Antocianinas de uvas (*Vitis vinífera L.*) produzidas em sistema convencional. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 6, p. 809-821, 2012.

KECHINSKY, C. P. et al. Degradation kinetics of anthocyanin in blueberry juice during thermal treatment. **Food Chemistry**, v. 75, p. C173-C176, 2010.

KIM, S. H. et al. Changes in the contents and profiles of selected phenolics, soyasapogenols, tocopherols, and amino acids during soybean-rice mixture cooking: Electric rice cooker vs electric pressure rice cooker. **Food Chemistry**, v. 176, p. 45-53, 2015.

KIRCA, A.; CEMEROGLU, B. Degradation kinetics of anthocyanins in blood orange juice and concentrate. **Food Chemistry**, v. 81, p. 583-587, 2003.

KOBAYASHI, F.; IKEURA, H.; ODAKE, S.; HAYATA, Y. Inactivation kinetics of polyphenol oxidase using a two-stage method with low pressurized carbon dioxide microbubbles. **Journal of Food Engineering**, v. 114, p. 215-220, 2013.

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

KORETSKY, M. D. **Termodinâmica para engenharia química**. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 520 p.

KUSKOSKI, E. M. Frutos tropicais silvestres e polpas de frutas congeladas: atividade antioxidante, polifenóis, e antocianinas. **Ciência Rural**, v. 36, p. 1283-1287, 2006.

LABUZA, T. Enthalpy-entropy compensation in food reaction. **Food Technology**, p. 67-77, 1980.

LEITE-LEGATTI, A. V. et al. Jaboticaba peel: Antioxidant compounds, antiproliferative and antimutagenic activities. **Food Research International**, v. 49, p. 596-603, 2012.

LEJA, M. et al. Antioxidative properties of bee pollen in selected plant species. **Food Chemistry**, v. 100, p. 237-240, 2007.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. São Paulo: E. Blucher, 2000. 563 p.

LILA, M. A. Anthocyanins and human health: An in vitro investigative approach. **Journal of Biomedicine and Biotechnology**, v. 5, p. 306-313, 2004.

LÓPEZ O.P.; JIMÉNEZ A.R.; VARGAS F.D. Natural pigments: carotenoids, anthocyanins, and betalains – characteristics, biosynthesis, processing, and stability. **Critical Reviews Food Science Nutrition**, v. 40, p. 173-289, 2000.

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

LUND, D. **Effect of processing on nutrient content and nutritional value of food: Heat processing**. Handbook of Nutritive Value of Processed Food. Florida: CRC Press, 1982. 33 p.

LUU-THI, H. et al. Kinetic study of *Bacillus cereus* spore inactivation by high pressure high temperature treatment. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 26, p. 12-17, 2014.

MALACRIDA, C. R.; MOTTA, S. Total phenolics and anthocyanins in grape juice. **Ciência, Tecnologia de Alimentos**, v. 25, p. 659-664, 2005.

MALACRIDA, C. R.; MOTTA, S. Antocianinas em suco de uva: composição e estabilidade. **B.CEPPA**, v. 25, p. 59-82, 2006.

MARKAKIS, P. Stability of Anthocyanins in foods. In: **Anthocyanins in color foods**. New York: Academic Press, 1982. 263 p.

MARKAKIS, P.; LIVINGSTONE, G. E.; FILLERS, G. R. Quantitative aspects of strawberry pigment degradation. **Food Research**, v. 22, pp. 117 – 130, 1957.

MAZZA, G. Anthocyanins in grape and grape products. **Critical Review of Food Science and Nutrition**, v. 35, p. 341-371, 1995.

MAZZA G.; BROUILLARD, R. Recent developments in the stabilization of anthocyanins in food products. **Food Chemistry**, v. 25, p. 207-225, 1987.

MENG, J. F. et al. Varietal differences among the phenolic profiles and antioxidant properties of four cultivars of spine grape (*Vitis davidii* Foex) in Chongyi County (China). **Food Chemistry**, v. 134, p. 2049-2056, 2012.

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.

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

MORAIS, H. et al. Influence of storage conditions on the stability of monomeric anthocyanins studied by reversed-phase high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography**, v. 770, p. 290-301, 2002.

MORITZ, D. E. **Produção do pigmento Manascus por (Manascus ruber) CCT 3802 em cultivo submerso**. 2005. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.

NARAYAN, M.S.; AKHILENDER N. K.; RAVISHANKAR, G. A. Antioxidant effect of anthocyanin on enzymatic and non-enzymatic lipid peroxidation. **Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids**, v. 60, p. 1-4, 1999.

NEGRO, C.; TOMMASI, L.; MICELI, A. Phenolic compounds and antioxidant activity from red grape marc extracts. **Bioresource Technology**, v. 87, p. 41-44, 2003.

NETTO, R. C. M. Dossiê Corantes. **Food Ingredients Brazil**, v. 2, p. 40-59, 2009.

OLIVEIRA-COLLET, S. A; COLLET, M. A.; MACHADO, M. de F. P da S. Differential gene expression for isozymes in somatic mutants of *Vitis Vinifera L.* (*Vitacea*). **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 33, p. 691-703, 2005.

ORMUS, S. et al. Effect of low methoxyl (LM) pectin complexation on the thermal and proteolytic inactivation of lysozyme: A kinetic study. **Food Hydrocolloids**, v. 43, p. 812-818, 2015.

PALAMIDIS, N.; MARKAKIS, P. Stability of grape anthocyanin in a carbonated beverage. **Industrie Delle Bevande**, v. 7, p. 106-109, 1978.

PARI, L.; SURESH, A. Effect of grape (*Vitis vinifera L.*) leaf extract on alcohol induced oxidative stress in rats. **Food and Chemical Toxicology**, v. 46, p. 1627-1634, 2008.

PATRAS, A.; BRUNTON, N. P.; O'DONELL, C.; TIWARI, B. K. Effect of thermal processing on anthocyanin stability in foods; mechanisms and kinetics of degradation. **Food Science & Technology**, v 21, p. 3-11, 2010.

PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Corantes artificiais em alimentos. **Alimentos e Nutrição**, v. 14, p. 237-250, 2003.

PULIDO, R.; BRAVO, L.; SAURA-CALIXTO, F. Antioxidant activity of dietary polyphenols as determined by a modified ferric reducing/antioxidant power assay. **Journal Agriculture of Food Chemistry**, v. 48, p. 3396–3402, 2000.

RAMCHANDANI, A. G. et al. Evaluation of antioxidant and anti-initiating activities of crude polyphenolic extracts from seedless and seeded Indian grapes. **Food Chemistry**, v. 119, p. 298-305, 2010.

REIDEL, G. **Controle sanitário dos alimentos**. São Paulo: Loyola, 1987. 445 p.

REIN, M. **Copigmentation reactions and color stability of berry anthocyanins**. 2005. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Agricultura e Florestas da Universidade de Helsinki, Universidade de Helsinki. Helsinki, 2005.

REYES, F. G. R.; VALIM, M. F. C. F. A.; VERCESI, A. E. Effect of organism synthetic food colours on mitochondrial respiration. **Food Additives & Contaminants**, v. 13, p. 5-11, 1996.

REYES, L. F.; CISNEROS-ZEVALLOS, L. Degradation kinetics and colour of anthocyanins in aqueous extracts of purple- and red-fesh potatoes (*Solanum tuberosum* L.). **Food Chemistry**, v. 100, p. 885–894, 2007.

RIBEIRO, E.T.S. **Emprego de Técnicas de Extração a Alta e Baixa Pressão para Obtenção de Polifenóis Antioxidantes do Subproduto Agroindustrial de Maçã**. 2007. 118 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

ROSSI, T. **Corantes naturais: fonte, aplicações e potenciais para uso da madeira**. IPEF-Instituto de Pesquisa e Estudos Florestais, 2008. Disponível em: <www.ipef.br/tecprodutos/corantes.asp>. Acesso em: 13 fev. 2013.

RUFINO, M. S. M. et al. Bioactive compounds and antioxidante capacities of 18 non-traditional tropical fruits from Brazil. **Food Chemistry**, v. 121, p. 996-1002, 2010.

SAHIN, S. et al. Optimisation of ultrasonic-assisted extraction of antioxidant compounds from *Artemisia absinthium* using response surface methodology. **Food Chemistry**, v. 141, p. 1361-1368, 2013.

SÁNCHEZ-GONZALEZ, I.; JIMÉNEZ-ESCRIG, A.; SAURA-CALIXTO, F. In vitro antioxidant activity of coffees brewed using different procedures (italian, espresso and filter). **Food Chemistry**, v. 90, p. 133-139, 2005.

SANTIN, N. C. **Características químicas de vinhos cabernet sauvignon produzidos em diferentes regiões do Brasil.** 2006. 51 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina. 2006.

SAPERS, G.M.; TAFFER, I.; ROSS, L.R. Functional Properties of a Food Colorant prepared from Red Cabbage. **Journal Food of Science**, v.46, p 105-109, 1981.

SAYAR, S.; ÖZDEMİR, Y. First-derivative spectrophotometric determination of ponceau 4R, sunset yellow and tartrazine in confectionery products. **Food Chemistry**, v. 61, p. 367-372, 1998.

SCHULTZ, J. **Compostos fenólicos, antocianinas e atividade antioxidante de açais de *Euterpe edulis Martius* e *Euterpe oleracea Martius* submetidos a tratamentos para sua conservação.** 2008. 52 p. Monografia (Graduação) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2008.

SCHÜRCH, C.; BLUM, P.; ZÜLLI, F. Potential of plant cells in culture for cosmetic application. **Phytochemistry Reviews**, v. 7, p. 599-605, 2008.

SEERAM, N. P.; BOURQUIN, L. D.; NAIR, M. G. Degradation Products of Cyanidin Glycosides from Tart Cherries and Their Bioactivities. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.49, p. 4924-4929, 2001.

SHAO-QIAN, C.; LIANG, L.; SI-YI, P. Thermal degradation kinetics of anthocyanins and visual color of blood orange juice. **Agricultural Sciences in China**, v. 10, p. 1992-1997, 2011.

SILVA, C. S. F. et al. Composição fitoquímica do falso guaraná (*Bunchosia glandulifera*) In: Simpósio Internacional de Plantas Medicinais e Nutracêuticos. 2012, Aracaju. **Anais...** Aracaju: UFS, 2012

SILVA, P. P. M. **Conservação da polpa de juçara (*Euterpe edulis*) submetida à radiação gama, pasteurização, liofilização e atomização.** 2013. 255 p. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2013.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química.** Rio de Janeiro: LTC, 2007. 626 p.

SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**, v. 15, p. 71-81, 2002.

SOUSA, C. M. et al. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química Nova**, v. 30, p. 351-355, 2007.

SOUZA, R. M. **Corantes naturais alimentícios e seus benefícios à saúde**. 2012. 65 f. Monografia (Graduação) – Curso de Farmácia, Centro Universitário Estadual da Zona Oeste. Rio de Janeiro, 2012.

SPATAFORA, C. et al. Grape stems from Sicilian *Vitis vinifera* cultivars as a source of polyphenol-enriched fractions with enhanced antioxidant activity. **LWT – Food Science and Technology**, v. 54, p. 542-548, 2013.

STRINGUETA, P. C. **Identificação da estrutura e estuda da estabilidade das antocianinas extraídas da inflorescência de capim gordura (*Melinis minutiflora*, Pal de Beauv)**. 1991. 138 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1991.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Metabolitos secundários e defesa vegetal**. Porto Alegre: Artmed, 2004. 719 p.

TURKER, N.; ERDOGDU, F. Effects of pH and temperature of extration médium on effective diffusion coeficiente of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucus Carota* Var. L.). **Journal of Food Engenering**, v. 76, p. 579-583, 2006.

VIKRAM, V. B.; RAMESH, M. N.; PRAPULHA, S. G. Thermal degradation kinetics of nutrients in orange juice heated by electromagnetic and conventional methods. **Jornal of Food Engineering**, v. 69, p. 31-40, 2005.

XU, H. et al. A novel copigment of quercetagetin ofr stabilization of grape skin anthocyanins. **Food Chemistry**, v. 166, p. 50-55, 2015.

WALLACE, T. C. Anthocyanins in cardiovascular disease. **Advances in Nutrition**, v. 2, p. 1-7, 2011.

WANG, C. J. et al. Protective effect of Hibiscus anthocyanins against tert-butyl hidroperoxide induced hepatic toxicity in rats. **Food and Chemical Toxicology**, v. 38, p. 411-416, 2000.

WANG, H.; CAO, G.H.; PRIOR, R.L. Oxygen radical absorbing capacity of anthocyanins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, p. 304-309, 1997.

WANG, L.; STONER, G. D. Anthocyanins and their role in cancer prevention. **Cancer Letters**, v. 269, p. 281-290, 2008.

WANG, W. D.; XU S. Y. Degradation kinetics of anthocyanins in blackberry juice and concentrate. **Journal of Food Engineering**, v. 82, p. 271-275, 2007.

WANG, Y. et al. Sterilization of Foodstuffs Using Radio Frequency Heating. **Journal of Food Science**, v. 68, p. 539- 544, 2003.

WROLSTAD, R. E. Anthocyanin pigments - bioactivity and coloring properties. **Journal of Food Science**, v. 69 p. C419-C425, 2004.

YUE, X.; ZHANG, W.; DENG, M. Hyper-production of ¹³C-labeled trans-resveratrol in *Vitis vinifera* suspension cell culture by elicitation and in situ adsorption. **Biochemical Engineering Journal**, v. 53 p. 292-296, 2011.