



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
ENGENHARIA AGROINDUSTRIAL INDÚSTRIAS ALIMENTÍCIAS

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DAS ANTOCIANINAS PRESENTES
EM JAMBOLÃO**

Laís Santos da Silva

Orientadora: Prof. Dr^a. Francine Antelo

Santo Antônio da Patrulha

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
ENGENHARIA AGROINDUSTRIAL INDÚSTRIAS ALIMENTÍCIAS

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DAS ANTOCIANINAS PRESENTES
EM JAMBOLÃO**

Laís Santos da Silva

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Universidade Federal do Rio Grande, como parte dos requisitos necessários à graduação em Engenharia Agroindustrial Indústrias Alimentícias.

Orientadora: Prof. Dr^a. Francine Antelo

Santo Antônio da Patrulha
Novembro de 2016

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, em especial à minha avó Araci, que em toda vez que eu tive um obstáculo eu pensava no sonho dela em me ver formada. Aos meus pais Aida e Edilson, ao meu irmão Lucas por todo o incentivo e apoio em todos os momentos que precisei e por entenderem a minha ausência quando era necessária. Ao meu noivo Rafael, que sempre esteve ao meu lado me dando forças, carinho e amor.

Agradeço a todos os professores que muito contribuíram para a minha formação. Em especial, à professora Dra. Francine Antelo por toda sabedoria, ensinamentos e amizade que demonstrou ao me orientar durante minha iniciação científica e na orientação cuidadosa e deste trabalho. Às professoras Dra. Juliana Espindola e Dra. Cristina Benincá pela avaliação cuidadosa deste trabalho e pelas sugestões apresentadas para seu aprimoramento.

Agradeço a todos aos meus amigos que com a amizade e companheirismo me deram forças e tornaram essa tarefa mais fácil.

Agradeço imensamente as minhas colegas Sacha e Gabrielle que muito me ajudaram nos experimentos desse trabalho.

Cada página desse trabalho é meu agradecimento a todas as pessoas que de alguma forma me ajudaram a alcançar esse objetivo.

RESUMO

Considerando que a cor é um importante atributo dos alimentos e a necessidade da utilização de corantes nos produtos alimentícios esse trabalho teve como objetivo determinar a cinética de degradação térmica das antocianinas, substâncias com alto potencial corante, extraídas de jambolão (*Eugenia jambolana*) no intervalo de temperaturas de 50 a 80°C, temperatura de refrigeração e em temperatura ambiente. A degradação térmica do extrato de antocianinas do jambolão puro foi comparada com a do extrato adicionado de dois agentes estabilizantes: 10 % (m/v) de frutose e 40 % (m/v) de sacarose nas três condições de estudo. Um modelo de primeira ordem foi aplicado à degradação das antocianinas do jambolão entre 50 e 80°C e a temperatura de refrigeração. Em temperatura ambiente não foi possível obter os resultados devido à proliferação de microrganismos durante o armazenamento. Observou-se que com o incremento da temperatura a que foram submetidos os extrato de antocianinas do jambolão houve um aumento na constante de degradação térmica (K_d) e conseqüentemente uma redução da meia-vida ($t_{1/2}$), com valores de K_d e $t_{1/2}$ de $0,029 \times 10^2 \text{ h}^{-1}$ e 241,68 h, respectivamente para a temperatura de 50 °C e de $4,63 \times 10^2 \text{ h}^{-1}$ e 14,96 h nessa ordem para a temperatura máxima de 80 °C. Para a temperatura de refrigeração de 13,4 °C, obteve-se a K_d e $t_{1/2}$ de $0,0216 \times 10^2 \text{ h}^{-1}$ e 3209 h respectivamente. Observou-se que somente a frutose proporcionou um aumento de 150% na meia vida do extrato de antocianinas do jambolão quando submeteu-se o mesmo a 80°C. A energia de ativação para o processamentos térmicos foi de $81,2 \text{ kJ.gmol}^{-1}$ para as antocianinas de jambolão. Termodinamicamente, a variação positiva da entalpia entre 50 e 80 °C possibilitou verificar que a reação de degradação das antocianinas de jambolão foi endotérmica, bem como não espontânea, de acordo com a variação positiva da energia livre de Gibbs. A variação negativa da entropia evidenciou que o estado de transição das moléculas de antocianinas foi mais organizado estruturalmente do que o início da reação. Em relação à análise da cor para todas as temperaturas estudadas, o ângulo hue indicou que o extrato de antocianinas do jambolão possui tonalidade vermelha. O parâmetro L^* indicou que houve um aumento de luminosidade da cor durante o tempo de ensaio de degradação enquanto que, o parâmetro a^* evidenciou a perda da cor vermelha ao final do ensaio. O parâmetro C^* indicou uma diminuição da saturação da cor ao final dos ensaios, comparando os parâmetros obtidos no primeiro e no ultimo ponto dos ensaios de degradação. O ΔE , confirmou a mudança de cor durante os ensaios de degradação, sendo menor o valor para os últimos pontos dos ensaios.

Palavras – chave: degradação; corante; frutose; *Eugenia jambolana*; jambolão.

ABSTRACT

Whereas the color is an important attribute of the food and the need for the use of coloring in food products, this work aimed to determine the thermal degradation kinetics of anthocyanins, substance with high potential dye, extracted from jambolão (*Eugenia jambolana*) in the temperature range of 50 to 80 °C, refrigeration temperature and ambient temperature. Thermal degradation of the anthocyanin extract from the pure jambolão was compared with that of the added extract of two stabilizing agents: 10 % (w/v) fructose and 40 % (w/v) sucrose under the three study conditions. A first order model was applied to the degradation of the jambolão anthocyanins between 50 and 80 °C and the refrigeration temperature. At room temperature the results couldn't be obtained due to the proliferation of microorganisms during storage. It was observed that with the increase of the temperature to which the anthocyanins extracts of the jambolão were submitted, there was an increase in the thermal degradation constant (K_d) and consequently a reduction of the half-life ($t_{1/2}$), with values of K_d and $t_{1/2}$ of $0,029 \times 10^2 \text{ h}^{-1}$ and 241,68 h, respectively for the temperature of 50 °C and of $4.63 \times 10^2 \text{ h}^{-1}$ and 14,96 h in that order for the maximum temperature of 80 °C. For the refrigeration temperature of 13,4 °C, K_d and $t_{1/2}$ of $0,0216 \times 10^2 \text{ h}^{-1}$ and 3209 h respectively were obtained. It was observed that only the fructose provided a 150 % increase in the half life of the jambolão anthocyanins extract when it was subjected to 80 °C. The activation energy for the thermal processes was $81,2 \text{ kJ.gmol}^{-1}$ for the jambolão anthocyanins. Thermodynamically, the positive enthalpy change between 50 and 80 °C allowed us to verify that the anthocyanin degradation reaction was endothermic, as well as not spontaneous, according to the free Gibbs free energy variation. The negative variation of the entropy showed that the transition state of the anthocyanin molecules was more structurally organized than the start of the reaction. Regarding the color analysis for all temperatures studied, the hue angle indicated that the anthocyanins extract of the jambolão had a red tint. The parameter L^* indicated that there was an increase in color brightness during the degradation test time while the parameter a^* showed the loss of red color at the end of the test. The C^* parameter indicated a decrease in color saturation at the end of the tests, comparing the parameters obtained at the first and last point of the degradation tests. The ΔE confirmed the color change during the degradation tests, with the lower value for the last points of the tests being lower.

Keywords: degradation; coloring; fructose; *Eugenia jambolan*; jambolão.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química básica de uma antocianina.....	12
Figura 2. Aparência externa e interna do jambolão	14
Figura 3. Possível mecanismo de degradação de antocianinas.....	15
Figura 4. Sistema CIELAB.....	17
Figura 5. Degradação de antocianinas de jambolão durante aquecimento de 50, 60, 70 e 80 °C.	26
Figura 6. Degradação de antocianinas de jambolão adicionado de 40 % (m/v) de sacarose durante aquecimento de 50, 60, 70 e 80 °C.	26
Figura 7. Degradação de antocianinas de jambolão adicionado de 10 % (m/v) de frutose durante aquecimento de 50, 60, 70 e 80 °C.	26
Figura 8. Dados experimentais das constantes de degradação térmica (K_d) em função da temperatura para o cálculo da energia de ativação para o extrato puro de jambolão.....	29
Figura 9. Dados experimentais das constantes de degradação térmica (K_d) em função da temperatura para o cálculo da energia de ativação para o extrato de jambolão adicionado de 40 % (m/v) de sacarose.....	29
Figura 10. Dados experimentais das constantes de degradação térmica (K_d) em função da temperatura para o cálculo da energia de ativação para o extrato de jambolão adicionado de 10 % (m/v) de frutose.	29
Figura 11. Degradação de antocianinas de jambolão durante refrigeração.	31
Figura 12. Turbidez causada pela proliferação de microrganismos no extrato de antocianinas de jambolão em temperatura ambiente, após 4 dias.....	32
Figura 13. Precipitado formado no fundo dos tubos de extrato de antocianinas de jambolão puro e adicionado de sacarose e frutose, em temperatura ambiente, após 4 dias.....	32
Figura 14. Simulação da cor do extrato de antocianinas de jambolão a 80°C em 15 min. e em 150 min.....	35
Figura 15. Simulação da cor do extrato de antocianinas de jambolão a 70°C em 30 min. e em 300 min.	36
Figura 16. Simulação da cor do extrato de antocianinas de jambolão a 60°C em 40 min. e em 400 min.	36

Figura 17. Simulação da cor do extrato de antocianinas de jambolão a 50°C em 50 min. e em 500 min.	36
Figura 18. Simulação da cor do extrato de antocianinas de jambolão a 13,4°C em 1440 min. e em 14400 min.	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores das constantes cinéticas de degradação térmica (K_d), meia vida ($t_{1/2}$), tempo de redução decimal (D) para os extratos de jambolão puro e adicionado de sacarose e frutose.....	27
Tabela 2. Valores de energia de ativação da reação de degradação (E_a) para os extratos de antocianinas de jambolão puro e adicionado de sacarose e frutose.	30
Tabela 3. Valor da constante cinética de degradação térmica (K_d), meia vida ($t_{1/2}$), tempo de redução decimal (D) para o extrato de jambolão puro em temperatura de refrigeração.	31
Tabela 4. Valores das funções termodinâmicas para as antocianinas dos extratos de jambolão puro e adicionado de sacarose e frutose.	33
Tabela 5. Valores dos parâmetros de cor obtidos para o extrato de antocianinas de jambolão submetidos às temperaturas de 13, 50, 60, 70 e 80 °C.....	34

LISTA DE ABREVIATURAS

A	Fator de frequência [s^{-1}]
AntT	Antocianinas totais [mg de cianidina-3- glicosídeo.100g de amostra ⁻¹]
a*	Parâmetro de cor que indica tendência ao vermelho
b*	Parâmetro de cor que indica tendência ao amarelo
C _A	Concentração de antocianinas [$mg.mL^{-1}$]
C _{A0}	Concentração de antocianinas inicial [$mg.mL^{-1}$]
C*	Índice Chroma
D	Tempo de redução decimal [s]
ϵ	Coefficiente de extinção [$L.gmol^{-1}.cm^{-1}$]
E _a	Energia de ativação da reação de degradação [$kJ.gmol^{-1}$]
fd	Fator de diluição
h	Constante de Planck [J.s]
k _B	Constante de Boltzmann [$J.K^{-1}$]
K _d	Constante de degradação térmica [s^{-1}]
L*	Parâmetro de cor que indica luminosidade
PM _{cianidida-3-glicosídeo}	Massa molar da cianidina-3-glicosídeo
R	Constante dos gases ideais [$J.gmol^{-1}.K^{-1}$]
R ²	Coefficiente de determinação
T	Temperatura [K]
t	Tempo [s]
t _{1/2}	Meia-vida [s]
ΔG	Varição da energia livre de Gibbs de inativação [$J.gmol^{-1}$]
ΔH	Varição da entalpia de ativação [$J.gmol^{-1}$]
ΔS	Varição da entropia de ativação [$J.gmol^{-1}.K^{-1}$]
ΔE	Mudança total de cor

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	7
2. OBJETIVOS	8
2.1. Objetivo geral	8
2.2. Objetivos específicos	8
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
3.1. Importância da cor dos alimentos	9
3.2. Corantes artificiais x corantes naturais	10
3.3. Antocianinas	11
3.4. Jambolão	13
3.5. Cinética e termodinâmica do processo	14
3.6. Avaliação da cor	16
3.7. Estado da arte.....	17
4. METODOLOGIA.....	18
4.1. Coleta e armazenamento da amostra	18
4.2. Extração das antocianinas.....	19
4.3. Quantificação de antocianinas	19
4.4. Determinação da cinética de degradação das antocianinas	20
4.5. Constante de degradação térmica (K_d).....	21
4.6. Meia-vida	22
4.7. Tempo de redução decimal (D).....	22
4.8. Energia de ativação (E_a)	22
4.9. Variação da entalpia de ativação (ΔH).....	23
4.10. Variação da energia livre de Gibbs de inativação (ΔG)	23
4.11. Variação da entropia de ativação (ΔS)	23
4.12. Avaliação da cor	24
4.13. Análise estatística	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
5.1. Quantificação das antocianinas totais.....	24
5.2. Determinação da cinética de degradação térmica do extrato de antocianina	25
5.2.1. Degradação entre 50 e 80°C.....	25
5.2.2. Degradação em temperatura de refrigeração.....	30
5.2.3. Degradação em temperatura ambiente	32
5.3. Análise termodinâmica do processo de degradação de antocianinas	33

5.4. Avaliação da cor	34
6. Conclusão	37
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

1. INTRODUÇÃO

Para um produto alimentício ser aceito comercialmente é necessário que possua diversos atributos e, dentre eles, o que mais impacta na decisão do consumidor é o quão atrativo esse produto é aos olhos. Sendo assim, a qualidade e a intensidade da pigmentação presentes no produto se tornam essenciais para a sua aceitação. Nas últimas décadas, aumentou muito a produção industrial de corante artificial devido essa exigência do consumidor de ter um produto visualmente atrativo (MORAIS et al., 2002).

No entanto, com o passar dos anos e devido à ação alergênica e toxicidade de alguns desses corantes artificiais, a legislação criou restrições de utilização para alguns deles, em particular os corantes sintéticos. Aliado a isso, houve também uma mudança nas exigências do consumidor que deseja além de um produto com aparência que lhe agrade, também um produto com ingredientes naturais e benéficos a sua saúde (AGO, 2011; PAZMIÑO et al., 2001).

Com isso, atualmente existe uma forte tendência em substituir os corantes sintéticos utilizados na indústria alimentícia por corantes naturais obtidos de fontes vegetais. Dentre esses últimos, as antocianinas, pigmentos com tonalidades que vão desde o vermelho ao violeta e azul, ganham destaque para a exploração como um potencial corante natural por possuírem coloração intensa (COSTA, 2005).

Além disso, as antocianinas, possuem propriedades benéficas a saúde como ação anticarcinogênica, antioxidante, antiviral, anti-inflamatória entre outras, o que torna ainda mais interessante sua agregação aos alimentos (GRADINARU et al., 2003).

Dentre as fontes de antocianinas, o jambolão (*Eugenia jambolana*), cuja árvore originária da Ásia tropical se adaptou bem ao clima brasileiro, é uma fruta pouco explorada e rica nesse flavonoide. As árvores de jambolão (jameloeiro) possuem alta produção e grande parte desses frutos é desperdiçada na época de safra (LAGO; GOMES; SILVA, 2006).

No entanto, as antocianinas presentes no jambolão, assim como as de outras frutas, são bastante instáveis e podem degradar em algumas condições de processamento utilizadas largamente nas indústrias alimentícias, como o tratamento térmico. A baixa estabilidade da cor, que é dependente de fatores como pH,

temperatura, presença ou ausência de oxigênio e de luz, atividade de água, entre outros, acaba por limitar o uso desses flavonoides (SHAHEER et al., 2014).

Nesse contexto, agentes estabilizantes, que são permitidos como aditivos em produtos alimentícios, como a frutose e a sacarose, podem gerar ganhos na estabilidade das antocianinas, viabilizando o uso do extrato como corante industrial (FAVARO, 2008; RUBINSKIENE et al., 2005).

Dessa forma, a caracterização cinética a partir de estudos experimentais e a interpretação dos parâmetros envolvidos, tornam-se essenciais para prever as perdas de qualidade - cor e propriedades funcionais - que podem ocorrer durante o processamento térmico e armazenamento das antocianinas. Entendendo o processo degradativo é possível buscar a minimização da perda de pigmentação durante o processamento.

Assim, esse trabalho teve como objetivo avaliar a estabilidade térmica das antocianinas presentes no jambolão comparando a cinética e a termodinâmica do processo degradativo do extrato com pH mais estável em condições de aquecimento a temperaturas entre 50 e 80 °C, temperatura ambiente e temperatura de refrigeração, na ausência e na presença de agentes conservantes.

2.OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Esse trabalho tem como objetivo avaliar a estabilidade das antocianinas presentes no jambolão através da caracterização cinética e termodinâmica do processamento do extrato, visando reduzir a degradação térmica e avaliar este mesmo processo na presença de agentes conservantes.

2.2. Objetivos específicos

- Determinar o modelo da cinética da degradação térmica do extrato de antocianinas entre 50 e 80 °C, na temperatura de refrigeração e em temperatura ambiente;

- Caracterizar termodinamicamente o processamento térmico do extrato de antocianinas entre 50 e 80 °C;
- Avaliar o comportamento cinético e termodinâmico do extrato de antocianinas na presença de agentes estabilizantes entre 50 e 80 °C, na temperatura de refrigeração e em temperatura ambiente;
- Definir a cor do extrato de antocianinas acompanhando o processo degradativo com colorímetro utilizando sistema CIELAB;
- Buscar o perfil da estabilidade do extrato de antocianinas através da caracterização cinética e termodinâmica nos cenários propostos para estudo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Importância da cor dos alimentos

Hoje e desde muito tempo atrás a cor é um importante atributo nas decisões de escolha de produtos, principalmente para os produtos alimentícios. Ela possui um grande impacto visual que afeta diretamente a aceitabilidade dos alimentos, sobressaindo até mesmo sobre os outros aspectos como aroma, sabor e textura (MORAIS et al., 2002).

Além disso, é comum que exista associação da cor do alimento a um determinado sabor e, dessa forma, a adição de cor serve também como uma indução ao sabor do alimento, sendo uma estratégia das indústrias alimentícias (NETTO, 2009).

Considerando esses fatores, a cor de um alimento pode tanto estimular seu consumo quanto inibir. Logo, é de extremo interesse do setor alimentício aplicar cores atrativas em seus produtos para agradar aos olhos do consumidor. Assim, o corante tem a função de restituir a aparência dos alimentos afetada após o processamento, como também realçar as cores tornando-os mais atrativos (CONSTANT; STRINGHETA; SANDI, 2002).

Além disso, empregando corantes em alimentos torna-se possível compensar a perda de cor devido à luminosidade, presença de ar e de umidade. Realçando

cores que são naturais do produto, mas que podem ter sofrido alguma degradação perdendo assim o seu poder tintorial (BENINCÁ, 2012).

3.2. Corantes artificiais x corantes naturais

Os corantes artificiais são utilizados para variados fins, nas indústrias têxtil, farmacêutica e, sobretudo, na alimentícia devido à alta estabilidade que possuem e a sua ampla gama de cores (NETTO, 2009). A produção industrial de corantes artificiais vem crescendo nos últimos tempos, pois as indústrias utilizam toneladas destes em suas produções (AGO, 2011).

No Brasil, a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) estabelece as normas de utilização de corantes em alimentos: atualmente são 13 os artificiais permitidos e são considerados aditivos, ou seja, não conferem nenhum valor nutricional. Ainda, alguns corantes artificiais são potencialmente tóxicos e podem causar reações adversas aos consumidores (PAZMIÑO et al., 2001).

Dentre os corantes que podem ser tóxicos e são permitidos pela legislação, Netto (2009) destaca alguns efeitos adversos ocasionados pelos corantes Amarelo Crepúsculo, Amarelo Tartrazina, Azul Brilhante, Indigotina (azul escuro), Vermelho Bordeaux, Vermelho Eritrosina, Vermelho 40 e o Vermelho Ponceau 4R. Os efeitos são diversos que ocasionam desde alergias, eczema, asma, hipertireoidismo, náuseas, vômitos até doença renal e dificuldades respiratórias.

Mesmo que a adição de corantes ocorra há mais de 4.000 nos alimentos, ela continua sendo uma das principais preocupações das indústrias, pois os artificiais estão aumentando as preocupações dos consumidores justamente pelos seus efeitos nocivos como alergias e intolerâncias. Levando em consideração essa toxicidade, houve um aumento no interesse em pesquisas que possibilitem a substituição dos corantes artificiais por aqueles provenientes de fontes naturais (GIMÉNEZ et al., 2013).

Os corantes naturais são extraídos principalmente de fontes vegetais e são capazes de incorporar ao alimento algumas substâncias benéficas à saúde, como os antioxidantes (AGO, 2011). Para que seja possível a sua utilização, é necessário realizar estudos de viabilidade técnica como avaliação das possíveis fontes, as metodologias de extração e a estabilidade (JANE et al., 2010).

A estabilidade desse tipo de corante requer um conhecimento detalhado sobre os possíveis processos de degradação que podem ocorrer, além da compreensão de condições que ocasionem a degradação da cor. Para que a perda da pigmentação seja minimizada é necessário tomar algumas medidas para assegurar a estabilidade do corante e otimizar a produção e armazenamento em escala industrial dos produtos alimentícios (GIMÉNEZ et al., 2013).

Atualmente os corantes naturais mais comumente utilizados na indústria são os extratos de urucum, carmim de cochinha, curcumina, betalaína e antocianina. Dentre as restrições de corantes artificiais, o vermelho é o mais afetado, pois os corantes vermelhos atualmente permitidos pela legislação possuem efeitos adversos e as antocianinas podem ser uma alternativa à sua substituição (CONSTANT; STRINGHETA; SANDI, 2002; GIMÉNEZ et al., 2013).

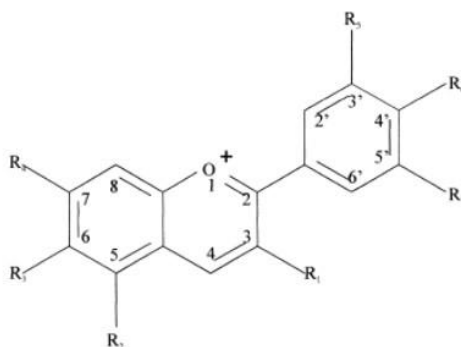
3.3. Antocianinas

As antocianinas, que podem ser encontradas em diversas fontes naturais, possuem algumas características interessantes para utilização industrial, dentre elas o potencial corante, gerando assim muitas pesquisas para a sua utilização (COELHO, 2011). São o maior grupo de pigmentos naturais solúveis em água e são responsáveis por cores atraentes de flores, frutas e vegetais, contribuindo muito para a parte estética em produtos derivados (HARBOURNE et al., 2008).

As antocianinas são flavonoides que pertencem à categoria dos compostos fenólicos ou polifenóis e são divididas em dois grupos: as antocianinas e as antoxantinas. As antocianinas são pigmentos com tonalidades que vão desde o vermelho ao violeta e azul enquanto que as antoxantinas são pigmentos de coloração amarela (COSTA, 2005; HARBOURNE et al., 2008).

Na planta, uma das principais funções das antocianinas é o poder de atrair agentes polinizadores, protegendo os tecidos da planta dos processos oxidativos (FAVARO, 2008) e aumentando a resistência de ataque dos insetos (GRADINARU et al., 2003). São encontradas na forma de glicosídeo facilmente hidrolisado por aquecimento em meio ácido resultando em açúcares e agliconas, denominados antocianidinas (MALLMANN, 2011). A Figura 1 apresenta a estrutura química das antocianinas.

Figura 1. Estrutura química básica de uma antocianina.



Fonte: Vargas; Jiménez; López, 2000.

A pigmentação das antocianinas é diretamente afetada quando existe a substituição dos grupos metoxilas e hidroxilas em sua molécula. Se houver uma adição do grupo de metoxilas, a coloração tende ao vermelho e se o aumento for de grupos hidroxilas, a coloração tende a se tornar mais azulada (VARGAS; JIMÉNEZ; LÓPEZ, 2000).

Além da intensidade da sua coloração, as antocianinas destacam-se entre os flavonoides também devido aos benefícios que causam a saúde: o corante natural, quando incorporado ao alimento, carrega suas propriedades benéficas (PAZMIÑO et al., 2001). Estudos evidenciam que as antocianinas possuem, além da ação antioxidante, antiviral, anti-inflamatória, o poder de auxiliar no tratamento de retinopatia diabética e na prevenção da aterosclerose induzida por colesterol (GRADINARU et al., 2003).

A extração das antocianinas deve ser realizada considerando a sua aplicação: em caso de utilização como corante natural, a extração deve ser realizada de modo simples, com baixo custo e utilizando solventes extratores com baixa toxicidade (FAVARO, 2008). Elas são comumente extraídas utilizando metanol ou etanol com uma pequena quantidade de ácido (CISSÉ et al., 2012) e podem também ser extraídas com água destilada de acordo Coelho (2011).

Embora sejam promissoras fontes de corante natural e antioxidantes, as antocianinas são bastante instáveis durante o processamento térmico. Elas são susceptíveis à degradação por variações de pH, presença de enzimas que as oxidam, exposição à luz, condições de armazenamento e estocagem e principalmente, ao processamento térmico. A intensidade e a duração bem como o

método de aquecimento têm uma significativa influência sobre a estabilidade das antocianinas (COELHO, 2011; KARA & ERÇELEBI, 2013). À medida que se submete uma solução de antocianinas a temperaturas superiores a ambiente, a degradação é maior e se torna mais acentuada de acordo com o aumento do pH, visto que são mais estáveis em pH ácido (STRINGUETA, 1991).

Em virtude dessa degradação perante aos processamentos térmicos, típicos nas indústrias alimentícias, se faz necessário o estudo dessa estabilidade das antocianinas para que seja possível garantir suas propriedades e que possam ser utilizadas para a aplicação como corante (COELHO, 2011).

3.4. Jambolão

O jambolão (*Eugenia jambolana*) é uma fruta do gênero *Myrtaceae* e compreende cerca de 100 gêneros e 3000 espécies. Sua árvore originária da Ásia tropical possui frutos comestíveis de coloração arroxada quando maduros e sabor adstringente (ALICE, 1995).

No Brasil, o jambolão, que possui árvores de grande porte, adaptou-se bem ao clima e é conhecido popularmente por azeitona preta, jamelão, cereja, jalão, kambol, jambú, azeitona-do-nordeste, ameixa roxa, murta, baga de freira, guapê, jambuí, azeitona-da-terra entre outros nomes (VIZZOTTO; FETTER, 2009). Produz frutos com alta atividade antioxidante, sendo fonte importante de compostos fenólicos como as antocianinas e, por essa composição, é que os frutos possuem coloração vermelha-arroxada (SHAHEER et al., 2014). Além disso, os frutos contêm ácido elágico que tem como principal ação, a ação anticarcinogênica. Os frutos possuem uma semente envolta por uma polpa carnosa comestível, mucilaginoso, como pode ser visto na Figura 2 (PEREIRA; VIZZOTO, 2008).

As árvores de jambolão possuem alta produção da qual uma parte é aproveitada pela população na forma *in natura* e grande parte das frutas acaba sendo desperdiçada na época da safra em razão do alto volume de frutos por árvore e da curta vida útil da fruta *in natura*. Há também o desperdício que ocorre principalmente pela falta de aproveitamento do fruto processado (LAGO; GOMES; SILVA, 2006).

Figura 2. Aparência externa e interna do jambolão



Fonte: Pereira; Vizzoto, 2008.

Devido às cores brilhantes e atraentes da polpa e da casca (características das antocianinas) e por não serem tóxicas e serem solúveis em água, o jambolão tem despertado o interesse para a incorporação em sistemas aquosos elaborando-se corante natural para utilização em alimentos. Dessa forma pode-se utilizar os frutos desperdiçados para um aproveitamento industrial (PEREIRA; MUSSI, 2015). No entanto, a instabilidade das antocianinas segue como uma preocupação.

Logo, se faz necessário o entendimento da cinética e da termodinâmica da degradação térmica do extrato de antocianinas presentes no jambolão para se elucidar a estabilidade desse extrato, buscando minimizar a perda de pigmentação durante o processamento e criando-se assim uma alternativa de uso bem interessante aos frutos desperdiçados.

3.5. Cinética e termodinâmica do processo

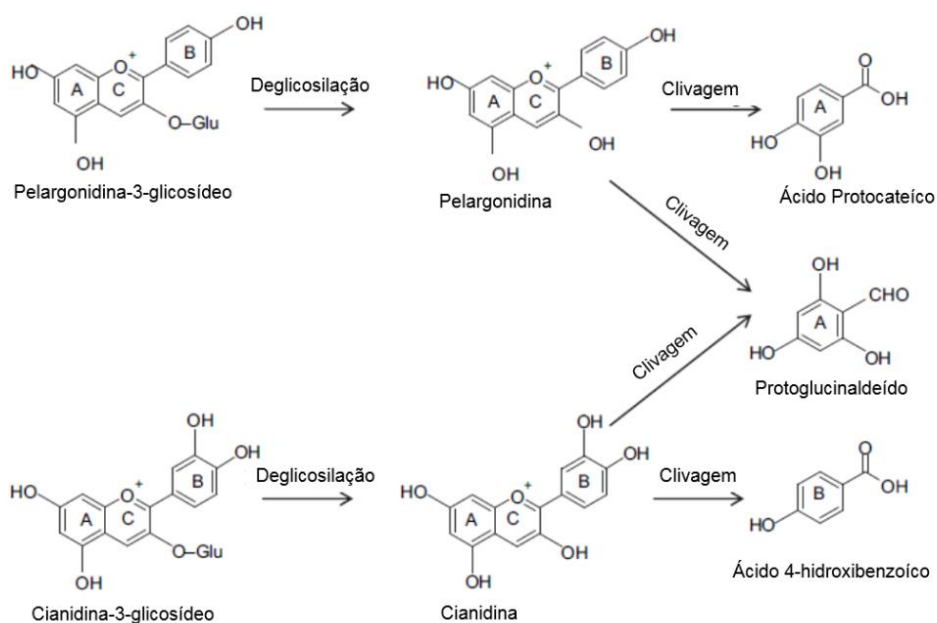
No processo degradativo das antocianinas, ainda é difícil estabelecer um mecanismo de reação e de se obter um modelo cinético que o descreva adequadamente. Muitos estudos sugerem um modelo cinético de primeira ordem para estimar a degradação da cor durante o processamento térmico e o armazenamento desse flavonoide (COELHO, 2011; GIMÉNEZ et al., 2013; PATRAS et al., 2010), o que significa, segundo Levenspiel (2000), que a velocidade da reação é diretamente proporcional à concentração do reagente - no caso, das antocianinas.

A modelagem cinética também é utilizada de modo a prever a influência do processamento térmico sobre alguns parâmetros críticos de qualidade. A ordem da

reação, a constante de velocidade e a energia de ativação são muito importantes para que se possa prever a perda de qualidade dos alimentos durante o processamento térmico e armazenamento (PATRAS et al., 2010).

De acordo com os estudos de Seeram et al. (2001), a degradação das antocianinas pode acontecer de duas maneiras: na primeira, há a formação de chalconas e glicosídeos cumarínicos e na segunda, ocorre a formação de aldeídos e derivados de ácido benzoico. Se a degradação ocorre com a formação de aldeídos e derivados de ácido benzoico, de acordo com o mecanismo mostrado na Figura 3, inicialmente ocorre a clivagem das moléculas das antocianinas havendo a perda dos glicosídeos. Posteriormente, as moléculas sofrem novamente uma clivagem da qual origina-se os derivados do ácido benzoico e aldeídos (SEERAM et al., 2001; PATRAS et al., 2010).

Figura 3. Possível mecanismo de degradação de antocianinas.



Fonte: Patras et al., 2010

O acompanhamento da degradação do extrato de antocianinas é realizado por leitura espectrofotométrica (GIMÉNEZ et al., 2013; SHAO-QIAN; LIANG; SI-YI, 2011) e o acompanhamento da cor do extrato pode ser realizado utilizando um colorímetro com escala CIELAB (KOCA; BURDURLU; KARADENIZ, 2003; YANG et al., 2008).

Dada então a necessidade de minimização da degradação do extrato de antocianinas, a adição de agentes estabilizantes, em quantidade permitida pela legislação, como sacarose e frutose, podem proporcionar um ganho na estabilidade do pigmento (RUBINSKIENE et al., 2005). De acordo com Wrolstad et al. (1990), a degradação de antocianina extraída de morangos sob condições de congelamento foi reduzida quanto maior foi a concentração de sacarose adicionada. Esse efeito positivo ocorreu devido à redução de atividade de água do extrato, inibição de enzimas responsáveis pela degradação de pigmentos como a β -glicosidase e a polifenoloxidase e também pode ter ocorrido em função do fornecimento de uma barreira parcial de oxigênio pela sacarose.

O processo degradativo das antocianinas também pode ser avaliado do ponto de vista termodinâmico, determinando-se a entalpia e a entropia de ativação, assim como a energia livre de Gibbs de inativação (KECHINSKI, 2011). De acordo com Bastos et al. (2011), a entalpia (H) é uma função termodinâmica que identifica a capacidade de troca de calor do sistema com a sua vizinhança, em sistemas isobáricos, que é consequência da Primeira Lei da Termodinâmica. Essa estabelece a conservação da energia bem como representa a forma de como ocorre o processo: endotérmico ou exotérmico.

No entanto, a Primeira Lei da Termodinâmica não informa sobre o sentido preferencial do fluxo de calor ou sobre a fonte do mesmo. 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 além de fornecer a medida da tendência de desordem do universo (BASTOS et al., 2011). Já energia livre de Gibbs complementa as informações dadas pela entalpia e pela entropia e permite prever se um processo é espontâneo ou não (SMITH et al., 2007).

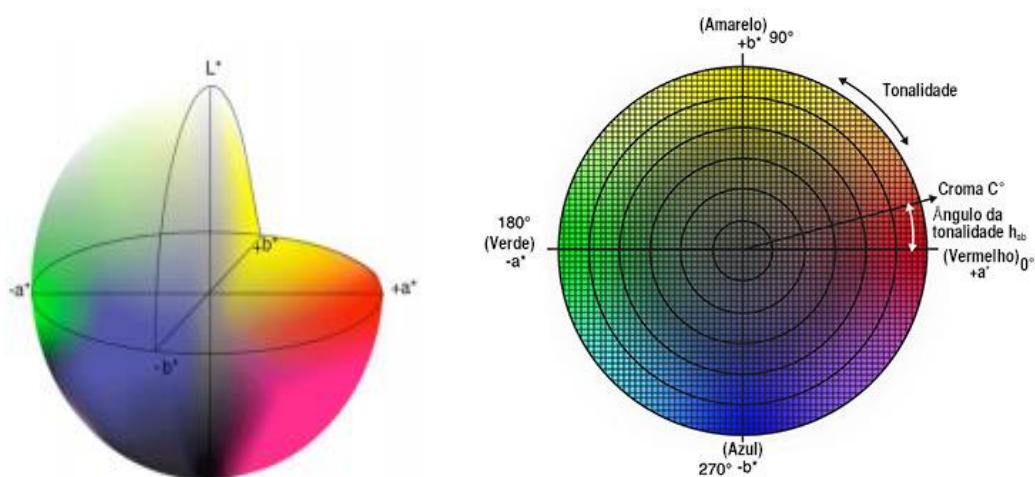
3.6. Avaliação da cor

A avaliação da cor de uma amostra pode ser realizada utilizando um colorímetro com parâmetros CIELAB. O sistema CIELAB realiza três medidas que compõem a cor da amostra, mede-se a luminosidade (L^*), o tom avermelhado (a^*) e

a tendência ao amarelo (b^*). No parâmetro L^* o 0 indica a tonalidade preta e 100 a branca, para o parâmetro a^* o valor positivo indica a cor vermelha e o valor negativo indica a cor verde e o parâmetro b^* o valor positivo indica a cor amarela e o valor de negativo indica a cor azul das amostras (KONICA MINOLTA, 2016).

Posteriormente os três parâmetros medidos diretamente, são convertidos em C^* (índice Chroma), caracterizado pelo o desvio a partir do ponto correspondente ao cinza no eixo L^* , indicando a saturação da cor (BARROS et al., 2014), h° (ângulo Hue) e ΔE , (mudança total de cor) (YANG, 2008). Com esses parâmetros é possível determinar a cor da amostra utilizando o sistema representado na Figura 4.

Figura 4. Sistema CIELAB.



Fonte: Google imagens, 2016.

3.7. Estado da arte

Com o aumento do interesse no uso de antocianinas, seja pelo seu potencial tintorial ou pelas suas propriedades nutracêuticas, a degradação desse flavonóide das mais variadas fontes têm sido alvo de inúmeros estudos, responsáveis por contribuir na elucidação do comportamento cinético e termodinâmico do processo.

Kechinski (2011) estudou a cinética de degradação das antocianinas presentes no suco de mirtilo, durante o tratamento térmico entre 40 e 80 °C. Um

modelo cinético de primeira ordem foi ajustado e os resultados observados para a meia-vida foram de 180,5, 42,3, 25,3, 8,5 e 5,1 h, respectivamente, para cada temperatura analisada. A energia de ativação obtida foi de 80,42 kJ.mol⁻¹. A energia livre de Gibbs de inativação foi de 91,3 kJ.mol⁻¹, enquanto que a entalpia e a entropia de ativação foram 77,8 kJ.mol⁻¹ e -43,07 kJ.mol⁻¹.K⁻¹, nessa ordem.

Também, Kara e Erçelebi (2013) estudaram a cinética de degradação térmica das antocianinas da amoreira Urmu, no intervalo de temperaturas entre 60 e 80 °C e obtiveram constantes de reação (K_d) entre 1,4x10⁻³ e 3,6x10⁻³ min⁻¹ e meias-vida entre de 8,3 e 3,2 h. Maiores incrementos no valor de K_d foram obtidos à medida que a temperatura de estudo foi elevada, em contrapartida à meia-vida, que tendeu à redução. A energia de ativação da reação de degradação foi de 46,32 kJ.mol⁻¹.

Mercali et al. (2015) estudaram os efeitos não térmicos da eletricidade na degradação das antocianinas durante o aquecimento de suco de jabuticaba. A cinética de degradação foi realizada no intervalo de temperaturas entre 70 e 90 °C. Um modelo cinético de primeira ordem foi ajustado à degradação. As constantes de reação variaram de 1,7x10⁻³ a 7,5x10⁻³ min⁻¹ e de 1,8x10⁻³ a 7,6x10⁻³ min⁻¹ para o aquecimento ôhmico e convencional, respectivamente. A meia-vida variou de 91 a 420 minutos. A cinética e os parâmetros termodinâmicos avaliados apresentaram valores semelhantes para ambas as tecnologias.

Por fim, Rubinskiene et al. (2005) estudaram a termoestabilidade das antocianinas extraídas de groselha-preta à 70 °C utilizando três percentuais (m/v) - 10, 20 e 40 % - de três agentes estabilizantes - sacarose, frutose e aspartame, concluindo que quantidades iguais ou superiores a 40% dos adoçantes ocasionaram um efeito positivo na estabilidade do pigmento. Como o descrito acima, o objetivo da presente pesquisa foi de avaliar a estabilidade térmica das antocianinas extraídas de jambolão.

4.METODOLOGIA

4.1. Coleta e armazenamento da amostra

As amostras de jambolão (*Eugenia jambolana*) foram coletadas na cidade de Imbé – RS. Realizou-se uma pré-seleção, retirando os frutos com deformidades, e posteriormente foi realizada a limpeza com água corrente retirando resíduos. Não

realizou-se a inativação enzimática, visto que o lote de extração foi único. As amostras foram armazenadas em recipientes sob congelamento.

4.2. Extração das antocianinas

Primeiramente, o caroço interno das frutas foi retirado e descartado. As antocianinas foram extraídas conforme descreve Drunkler (2003). A extração foi realizada utilizando como solvente etanol 70 % (v/v), utilizando a proporção 1:2 m/v, relação massa de jambolão com casca sem caroço por volume de solvente etanol 70 %.

A mistura do solvente com os jambolões sem caroço macerada foi homogeneizada por cerca de 1 minuto em homogeneizador (mixer) e deixada por 24 horas sob-refrigeração e ao abrigo da luz. Após as 24 horas, a mistura foi prensada manualmente em tecido fino para filtração (filtragem média) e posteriormente realizou-se a filtração a vácuo com papel filtro.

Para garantir a homogeneidade de todos os ensaios de degradação, realizou-se uma única batelada de extração das antocianinas do jambolão obtendo-se 2 litros de extrato. Os extratos foram armazenados sob congelamento (-10°C).

4.3. Quantificação de antocianinas

As antocianinas presentes no extrato de jambolão foram quantificadas segundo a Equação 1 (FERREIRA, 2013):

$$\text{AntT} = \left(\frac{\text{Absorvância}_{535} \cdot \text{PM}_{\text{cianidina-3-glicosídeo}} \cdot \text{fd}}{\epsilon} \right) \cdot 1000 \quad (1)$$

onde:

- AntT são as antocianinas totais expressas em mg de cianidina-3-glucosídeo em 100 g de amostra⁻¹ em base seca;
- Absorvância₅₃₅ é a absorvância do extrato lida à 535 nm;
- PM_{cianidina-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 de acordo com a composição da solução de extração 26.900.

O resultado é expresso em razão da principal antocianina presente no jambolão (cianidina-3-glicosídeo) (BOBBIO AND SCAMPARINI,1982). Em outras frutas, utiliza-se a cianidina-3-glicosídeo como uma espécie de padrão das antocianinas e isso ocorrem devido à abundância desta antocianina em frutas vermelhas (CAMPOS, 2006).

4.4. Determinação da cinética de degradação das antocianinas

Inicialmente as amostras do extrato contendo antocianinas tiveram pH corrigido para 3,0 com HCl 1M imediatamente antes do ensaio valor que fornece maior estabilidade às antocianinas (COELHO, 2011). As alíquotas do extrato, mantidas em tubo de ensaio com tampa, foram submetidas às temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C, em banho termostatizado e retiradas periodicamente até atingirem a metade da concentração inicial das antocianinas. Para 50, 60, 70 e 80°C as amostras foram retiradas do banho em um intervalo de tempo de 50 minutos, de 40 minutos, de 30 minutos e 15 de minutos respectivamente, os intervalos foram aplicados entres os 10 pontos dos ensaios. As amostras também foram submetidas à temperatura de refrigeração ($13,4 \pm 0,3$ °C) e a temperatura ambiente ($20,2 \pm 0,4$ °C) durante um período de armazenamento de 10 dias, sendo retiradas a cada 24h para o acompanhamento da estabilidade do extrato. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

Nas três condições, aquecimento forçado, temperatura de refrigeração e temperatura ambiente, foram realizados ensaios em paralelo com as amostras de extrato puro, amostras com adição de 10 % (m/v) de frutose e amostras com 40 % (m/v) de sacarose (RUBINSKIENE et al., 2005), com o objetivo de avaliar o comportamento desses agentes conservantes diante a degradação. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Para garantir a homogeneidade das amostras e a solubilidade dos agentes conservantes, preparou-se previamente duas soluções: uma com 10 % (m/v) de frutose e outra com 40 % (m/v) de sacarose, ambas em água destilada. Após o

preparo, adicionou-se o extrato de jambolão puro a essas duas soluções, na proporção 1:5 (v/v) de extrato para solução e realizou-se o preenchimento dos tubos.

O controle da degradação dos extratos foi realizado através de leitura espectrofotométrica a 535 nm (GIMÉNEZ et al., 2013).

4.5. Constante de degradação térmica (K_d)

A constante de degradação térmica dos ensaios foi obtida através da regressão dos dados experimentais da concentração inicial das antocianinas com o tempo, como descreve a Equação 2 (FOGLER, 2009), que descreve a cinética de primeira ordem para o processo degradativo.

$$\frac{dC_A}{dt} = -K_d \cdot C_A \quad (2)$$

onde:

- C_A é a concentração de antocianinas em $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$;
- t é o tempo em s;
- K_d é a constante de degradação térmica em s^{-1} .

Utilizando a condição inicial $C_A=C_{A0}$ com $t=0$ obtém-se (FOGLER, 2009):

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = K_d \cdot t \quad (3)$$

onde:

- C_{A0} é a concentração inicial de antocianinas em $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$;

De acordo com a Equação 3, graficando o $\ln(C_{A0}/C_A)$ em função do tempo do ensaio, obteve-se uma reta na qual o coeficiente angular expressa o valor da constante de degradação térmica (K_d) (FOGLER, 2009).

4.6. Meia-vida

A meia-vida ($t_{1/2}$), tempo necessário para que a concentração do composto em estudo seja reduzida à metade do seu valor inicial, foi calculada pela relação estabelecida por Fogler (2009), de acordo a Equação 4:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_d} \quad (4)$$

4.7. Tempo de redução decimal (D)

O tempo de redução decimal (D), que expressa o tempo necessário para que aconteça uma redução de dez vezes na concentração inicial das antocianinas do extrato a uma determinada temperatura de estudo, foi estabelecido de acordo com a Equação 5 (MERCALI et al., 2013):

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

4.8. Energia de ativação (E_a)

A energia de ativação da reação de degradação foi determinada a partir da equação de Arrhenius (Fogler, 2009), expressa na Equação 6:

$$K_d = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (6)$$

onde:

- A é o fator de frequência em s^{-1} ;
- E_a é a energia de ativação da reação de degradação em $J \cdot gmol^{-1}$;
- T é a temperatura em K;
- R é a constante dos gases ideais ($8,314 J \cdot gmol^{-1}K^{-1}$).

4.9. Variação da entalpia de ativação (ΔH)

A variação da entalpia de ativação foi determinada pela Equação 7 (MERCALI et al., 2013):

$$\Delta H = E_a - R.T \quad (7)$$

onde:

- ΔH é a variação da entalpia de ativação em $\text{J.gmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$;

4.10. Variação da energia livre de Gibbs de inativação (ΔG)

A variação da energia livre de Gibbs de inativação foi calculada utilizando a Equação 8 (MERCALI et al., 2013):

$$\Delta G = -R.T.\ln\left(\frac{K_d \cdot h}{k_B \cdot T}\right) \quad (8)$$

onde:

- k_B é a constante de Boltzmann ($1,2806 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$);

- h é constante de Planck ($6,6262 \times 10^{-34} \text{ J.s}$).

4.11. Variação da entropia de ativação (ΔS)

A variação da entropia de ativação foi determinada pela Equação 9 (MERCALI et al., 2013).

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (9)$$

onde:

- ΔG é a variação da energia livre de Gibbs de inativação em J.gmol^{-1} ;

4.12. Avaliação da cor

O acompanhamento da cor das amostras durante a degradação foi realizado utilizando colorímetro com parâmetros CIELAB. O colorímetro foi previamente calibrado utilizando-se uma placa branca padrão para posterior medida da cor da amostra. As medidas foram realizadas em duplicata. O colorímetro realiza a medida direta de três parâmetros, o L^* , a^* e b^* que posteriormente são convertidos em índice Chroma (C^*), ângulo Hue (h^*) de acordo com as Equações 10, 11 e 12. Os parâmetros obtidos foram convertidos à cor através do Easy RGB (Easy RGB, 2016) que fornece informação e serviços relacionados à tecnologia de cor. O módulo utilizado foi o color calculator introduzindo-se os parâmetros L^* , a^* , b^* nos campos solicitados, #1, #2 e #3, nessa ordem.

$$C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2} \quad (10)$$

$$h^* = \arctan (b^*/a^*) \quad (11)$$

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (12)$$

4.13. Análise estatística

Os resultados da constante de degradação térmica e da energia de ativação das amostras foram verificados estatisticamente, utilizando o software *Statistica*, através de análises de variância, seguida pelo teste de Tukey, considerando um nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Quantificação das antocianinas totais

Para a determinação da cinética de degradação do extrato, primeiramente, se faz necessário quantificar as antocianinas presentes no extrato. Após a extração das

antocianinas, de acordo com a metodologia proposta, realizou-se a quantificação no extrato de jambolão de acordo com a Equação 1.

O extrato apresentou um teor de 43,2 mg de cianidina 3-glicosídeo/100g amostra de jambolão, valor superior ao encontrado por Barcia (2009). Nesse estudo foi determinada a composição centesimal de jambolão de três diferentes regiões, a partir de um extrato de antocianinas obtido com etanol pH 1 como solvente extrator. O conteúdo de antocianina encontrado variou entre 4,5 a 34,5 mg de cianidina 3-glicosídeo/100g amostra de jambolão de acordo com a região de cada fruto.

Essa diferença de conteúdo de antocianinas do jambolão entre um estudo e outro pode ser ocasionado pela região, época, clima, solo e período de maturação do jambolão quando realizada a colheita. Além desses fatores, o teor de antocianinas do jambolão está diretamente relacionado ao método escolhido para extração.

5.2 Determinação da cinética de degradação térmica do extrato de antocianina

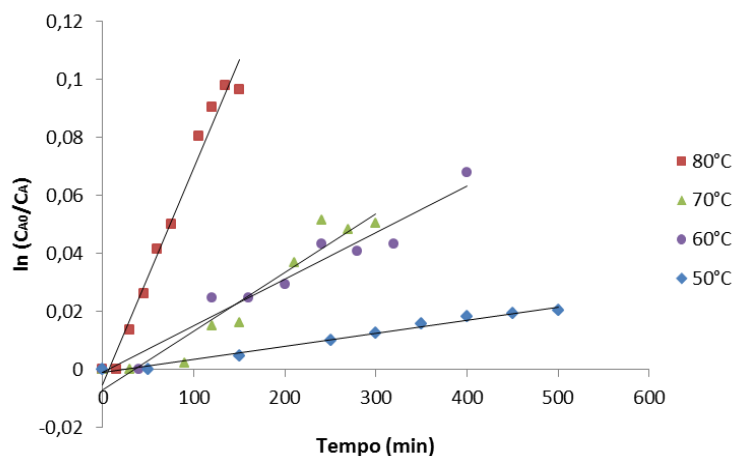
5.2.1 Degradação entre 50 e 80°C

Para determinar os valores de K_d relacionados com cada temperatura de estudo, graficou-se o $\ln(C_{A0}/C_A)$ em função do tempo do ensaio de degradação, de acordo com as Figuras 5, 6 e 7. A regressão dos dados evidencia o ajuste do modelo de cinética de primeira ordem para a degradação das antocianinas extraídas do jambolão. De acordo com Levenspiel (2000) a reação é considerada de primeira ordem quando a velocidade é diretamente proporcional à concentração do reagente.

Resultados semelhantes foram encontrados por Mercali et al. (2015) que também descreveram o modelo cinético de primeira ordem em seu estudo de degradação de antocianinas de Jabuticaba entre 70 e 90 °C.

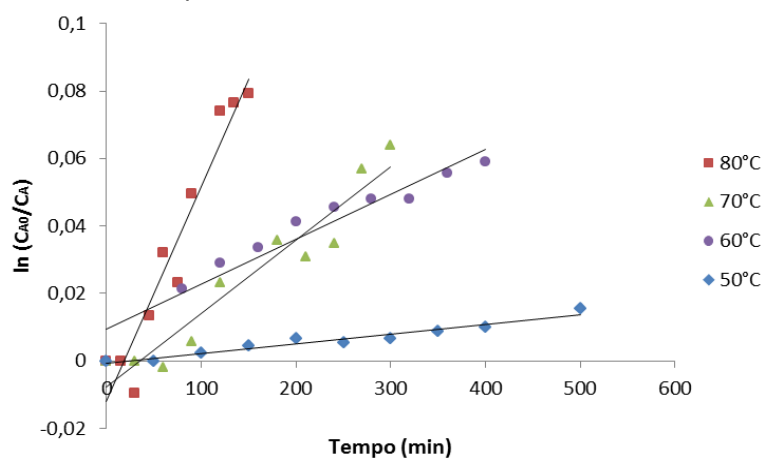
Para o extrato de amora preta, Wang e Xu (2007) também atribuíram o modelo cinético de primeira ordem para a degradação de antocianinas submetida a temperaturas entre 60 e 90 °C.

Figura 5. Degradação de antocianinas de jambolão durante aquecimento de 50, 60, 70 e 80 °C.



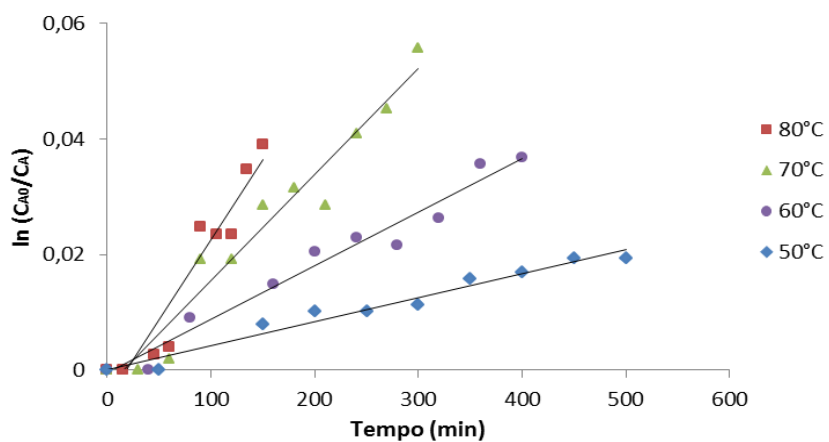
Fonte: Próprio autor.

Figura 6. Degradação de antocianinas de jambolão adicionado de 40 % (m/v) de sacarose durante aquecimento de 50, 60, 70 e 80 °C.



Fonte: Próprio autor.

Figura 7. Degradação de antocianinas de jambolão adicionado de 10 % (m/v) de frutose durante aquecimento de 50, 60, 70 e 80 °C.



Fonte: Próprio autor.

A Tabela 1 apresenta as constantes de degradação térmica, a meia-vida, o tempo de redução decimal assim como as correlações com o modelo de primeira ordem obtidas para os ensaios com extrato puro e adicionado de 40 % (m/v) de sacarose e de 10 % (m/v) de frutose, nessa ordem.

Tabela 1. Valores das constantes cinéticas de degradação térmica (K_d), meia vida ($t_{1/2}$), tempo de redução decimal (D) para os extratos de jambolão puro e adicionado de sacarose e frutose.

T (°C)	$K_d \times 10^2 (h^{-1})$	$t_{1/2} (h)$	D(h)	R ²
Extrato puro				
80	4,63 ± 3,44E-03 ^a	14,96 ± 1,11	49,71 ± 3,70	0,978
70	1,34 ± 2,55E-04 ^b	51,80 ± 0,99	172,09 ± 3,27	0,934
60	1,07 ± 2,88E-03 ^c	64,90 ± 18,20	215,60 ± 60,44	0,953
50	0,29 ± 3,78E-04 ^d	241,68 ± 32,17	802,85 ± 106,85	0,986
Extrato com 40% (m/v) sacarose				
80	4,16 ± 1,02E-03 ^a	16,67 ± 0,41	55,38 ± 1,36	0,94
70	1,42 ± 1,06E-03 ^b	48,95 ± 3,69	162,61 ± 12,27	0,928
60	0,67 ± 1,06E-03 ^c	104,08 ± 16,94	345,73 ± 56,28	0,963
50	0,18 ± 4,24E-05 ^d	385,08 ± 9,39	1279,21 ± 31,19	0,936
Extrato com 10% (m/v) frutose				
80	1,85 ± 2,29E-03 ^e	37,51 ± 4,69	124,60 ± 15,57	0,925
70	1,14 ± 1,27E-03 ^b	60,80 ± 6,76	201,98 ± 22,45	0,945
60	0,56 ± 8,49E-05 ^c	122,90 ± 1,74	408,26 ± 5,77	0,953
50	0,25 ± 1,07E-03 ^d	277,7 ± 123,30	922,51 ± 409,61	0,948

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

De acordo com os dados obtidos, a concentração de antocianinas foi reduzindo mais rapidamente na medida em que aumentou a temperatura. Isso é indicado pelo aumento de K_d na medida em que se aumentou a temperatura. Kara & Erçelebi (2013) encontraram comportamento similar para as antocianinas de Urmu mulberry (*Morus nigra* L.), observaram uma redução na concentração de antocianinas, em razão da menor meia-vida, na medida em que aumentaram a temperatura de estudo.

Conseqüentemente, a meia-vida foi menor à medida que a temperatura foi aumentando de 50 para 80 °C. Isso demonstra que quanto menor a temperatura maior a estabilidade das antocianinas e por conseqüência maior tempo necessário para que ocorra a redução da sua concentração inicial pela metade. O tempo de redução decimal, também foi reduzido com o aumento da temperatura, visto que quanto menor a temperatura, mais lentamente ocorrerá a degradação do extrato.

O mesmo comportamento, referente à relação da constante de degradação térmica e da meia-vida com a temperatura de degradação, foi observado por Mercali et al. (2015) quando realizaram o estudo da degradação de antocianinas de jabuticaba na faixa de temperatura entre 70 e 90 °C. Para a temperatura de 70 °C, a menor temperatura do estudo, a meia vida de 6,6 h foi a maior alcançada e para a temperatura de 90 °C o tempo encontrado foi de 1,5 h.

Wang e Xu (2007) obtiveram uma meia-vida de 16,7 h quando submeteram as antocianinas do extrato de amora preta (*Rubus fruticosus L.*) à temperatura de 60 °C e 2,9 h para a temperatura de 90 °C.

No estudo de Peron (2015), 17,16 h foi a meia-vida obtida para o extrato de juçara (*Euterpe edulis martius*) para 80 °C, valor similar ao obtido para o extrato de jambolão (*Eugenia jambolana*) na mesma temperatura.

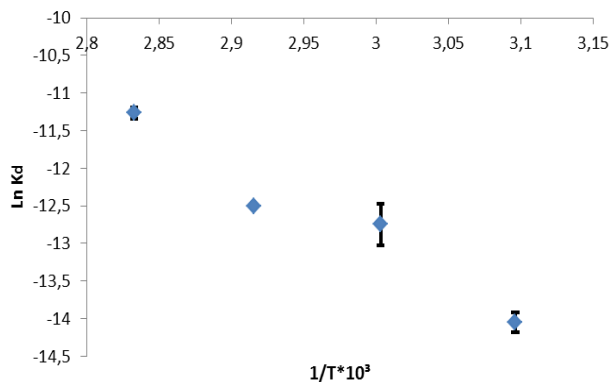
Quando se compara a meia-vida do extrato de antocianinas do jambolão com as meias-vida da jabuticaba e amora preta encontrados na literatura, observam-se valores bem superiores. Isso sugere uma maior termoestabilidade do extrato de antocianinas provenientes do jambolão quando comparado aos extratos dessas outras duas espécies, ricas igualmente em cianidina-3-glicosídeo.

Ao compararem-se as constantes de degradação térmica entre as condições estudadas, para uma mesma temperatura, de forma a verificar a eficiência da adição de agentes conservantes, pôde-se observar que houve uma diferença significativa somente quando se utilizou 10 % (m/v) de frutose a 80 °C. O resultado representou um incremento de 150 % na meia vida quando comparada a do extrato puro.

O comportamento obtido para as menores temperaturas pode ter sido ocasionado pela maior estabilidade das moléculas de antocianinas, que são estruturalmente mais organizadas na medida em que são submetidas a menores temperaturas. Nesse caso não foi possível observar ação da frutose e da sacarose.

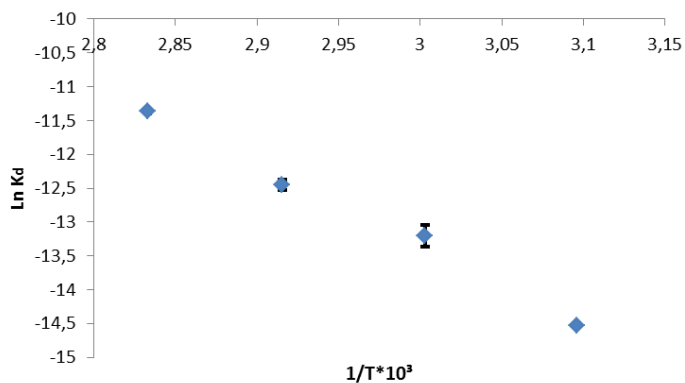
A dependência da temperatura com a degradação térmica das antocianinas do extrato de jambolão, a responsável pela perda de cor durante o tratamento térmico, pode ser verificada correlacionando-se o inverso das temperaturas com o logaritmo neperiano do K_d , para as três condições em estudo, como mostram as Figuras 8, 9 e 10.

Figura 8. Dados experimentais das constantes de degradação térmica (K_d) em função da temperatura para o cálculo da energia de ativação para o extrato puro de jambolão.



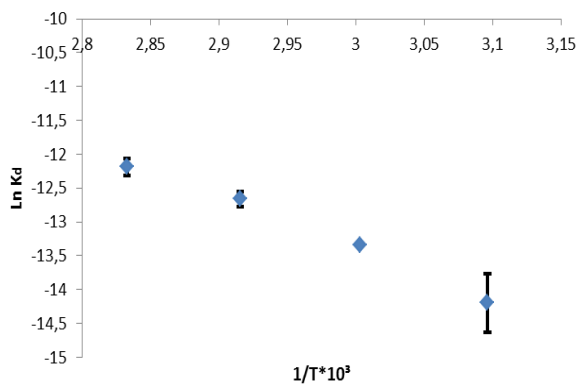
Fonte: Próprio autor.

Figura 9. Dados experimentais das constantes de degradação térmica (K_d) em função da temperatura para o cálculo da energia de ativação para o extrato de jambolão adicionado de 40 % (m/v) de sacarose.



Fonte: Próprio autor.

Figura 10. Dados experimentais das constantes de degradação térmica (K_d) em função da temperatura para o cálculo da energia de ativação para o extrato de jambolão adicionado de 10 % (m/v) de frutose.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 2. Valores de energia de ativação da reação de degradação (E_a) para os extratos de antocianinas de jambolão puro e adicionado de sacarose e frutose.

Condição de estudo	E_a (kJ.gmol ⁻¹)	R ²
Extrato puro	81,2 ± 4,00 ^a	0,954
Extrato c/ 40% (m/v) sacarose	96,52 ± 3,56 ^a	0,992
Extrato c/ 10% (m/v) frutose	63,75 ± 14,95 ^a	0,992

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

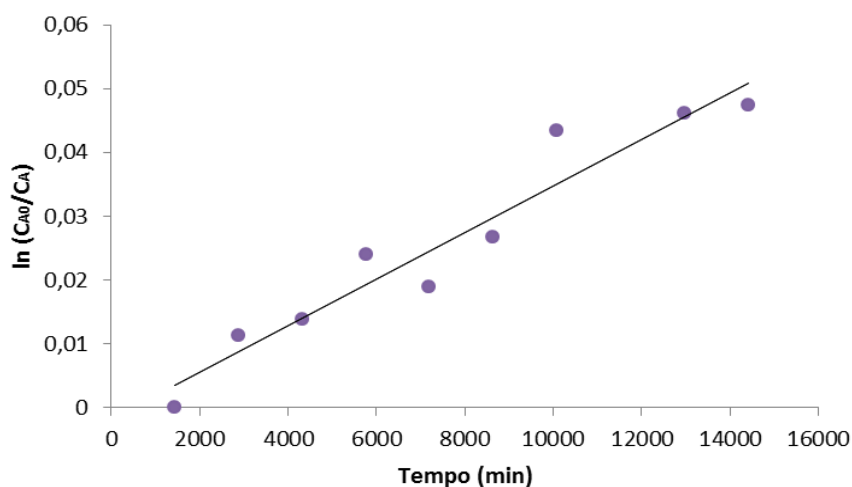
A energia de ativação é um dos parâmetros de determinação da perda de qualidade dos alimentos durante o tratamento. Ela indica a energia mínima que as moléculas reagentes devem possuir antes que a reação ocorra (FOGLER, 2009). Para o caso de reações de degradação é um fator extremamente importante. De acordo com Mercali et al. (2013), uma alta energia de ativação indica uma forte dependência da temperatura com a reação, ou seja, em temperaturas baixas a reação ocorre de forma mais lenta e em temperaturas mais alta a reação ocorre mais rapidamente.

Segundo o que foi especificado na Tabela 2, não houve diferença significativa entre os valores das energias de ativação para as três condições estudadas de extrato puro, extrato adicionado de 40% de sacarose e extrato adicionado de 10% de frutose. A energia de ativação da reação de degradação obtida para o extrato de antocianinas de jambolão foi de 81,2 kJ.gmol⁻¹.

Resultado similar foi encontrado por Kechinski et al. (2011) que determinaram a energia de ativação da reação de degradação das antocianinas presentes em mirtilo como 80,42 kJ.gmol⁻¹ para uma faixa de 40 a 90 °C. Mercali et al. (2015) também encontraram resultados similares, determinando uma energia de ativação da reação de degradação das antocianinas presentes em jabuticaba de 73,9 kJ.gmol⁻¹ faixa de temperatura entre 70 a 90 °C.

5.2.2 Degradação em temperatura de refrigeração

Para determinar o valor de K_d relacionado à temperatura de refrigeração (13,4 ± 0,3 °C), graficou-se o $\ln(C_{A0}/C_A)$ em função do tempo, de acordo com a Figura 11. Os resultados estão expressos na Tabela 3.

Figura 11. Degradação de antocianinas de jambolão durante refrigeração.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 3. Valor da constante cinética de degradação térmica (K_d), meia vida ($t_{1/2}$), tempo de redução decimal (D) para o extrato de jambolão puro em temperatura de refrigeração.

T (°C)	$K_d \times 10^2$ (h ⁻¹)	$t_{1/2}$ (h)	D(h)	R ²
Extrato puro				
13,4 ± 0,3	0,0216 ± 1,273E ⁻⁰⁵	3209 ± 184	10660 ± 612	0,926

O resultado obtido evidenciou que, assim como na faixa entre 50 e 80°C, a cinética seguiu um modelo de primeira ordem. O resultado obtido para a meia vida foi 3209 h para a condição de refrigeração, o que indica uma boa estabilidade do extrato mantido nessa temperatura. Esse resultado foi a maior meia-vida encontrada para o extrato de jambolão quando comparado aos resultados da faixa de temperatura entre 50 a 80 °C.

Sharma et al. (2016) determinaram em seu estudo a estabilidade de antocianinas de jambolão e observaram que a estabilidade foi melhor na medida em que se diminui a temperatura.

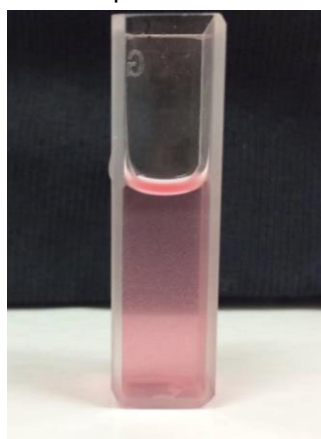
Silva et al. (2010) compararam a estabilidade das antocianinas de jaboticaba a 10 °C e a 25 °C, sem exposição a luz e obtiveram maior estabilidade (maior meia vida) com a menor temperatura de estudo, evidenciando assim, que quanto menor a temperatura de submissão maior a estabilidade das antocianinas e consequentemente maior o tempo para que ocorra a reação de degradação.

Os resultados obtidos para os extratos adicionados dos dois agentes conservantes não foram precisos, impossibilitando a correlação com algum tipo de modelo.

5.2.3 Degradação em temperatura ambiente

Na condição de temperatura ambiente não foi possível determinar a estabilidade do extrato, visto que a partir do 4º dia de ensaio houve a ocorrência de turbidez impossibilitando assim o acompanhamento da degradação realizado por leitura espectrofotométrica. A turbidez foi provocada pela proliferação de microrganismos no extrato, como pode ser observados nas Figuras 12 e 13.

Figura 12. Turbidez causada pela proliferação de microrganismos no extrato de antocianinas de jambolão em temperatura ambiente, após 4 dias.



Fonte: Próprio autor.

Figura 13. Precipitado formado no fundo dos tubos de extrato de antocianinas de jambolão puro e adicionado de sacarose e frutose, em temperatura ambiente, após 4 dias.



Fonte: Próprio autor.

Os experimentos foram repetidos três vezes e em todas elas houve crescimento microbiológico.

5.3 Análise termodinâmica do processo de degradação de antocianinas

Após a determinação da constante de degradação (K_d) e da energia de ativação da reação de degradação (E_a) das amostras de antocianinas de jambolão, pôde-se caracterizar termodinamicamente o processo degradativo entre 50 e 80 °C. Os resultados para entalpia, energia livre de Gibbs e entropia estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4. Valores das funções termodinâmicas para as antocianinas dos extratos de jambolão puro e adicionado de sacarose e frutose.

T (°C)	T (K)	ΔH (kJ.gmol ⁻¹)	ΔG (kJ.gmol ⁻¹)	ΔS (J.gmol ⁻¹ .K ⁻¹)
Extrato Puro				
80	353	78,33	119,78	-117,43
70	343	78,41	119,84	-120,80
60	333	78,49	116,89	-115,31
50	323	78,57	116,83	-118,44
Extrato com 40% (m/v) sacarose				
80	353	60,82	120,09	-75,08
70	343	60,91	119,68	-75,82
60	333	60,99	118,20	-73,40
50	323	61,07	118,08	-75,05
Extrato com 10% (m/v) frutose				
80	353	93,59	122,47	-174,65
70	343	93,67	120,30	-173,16
60	333	93,76	118,66	-173,18
50	323	93,84	117,20	-173,78

A entalpia representa a quantidade energia necessária a ser transposta para que a reação alcance seu estado de transição (Mercali et al, 2013). De acordo com Kechinski (2010), o resultado positivo da entalpia representa o estado endotérmico entre o complexo ativado e o reagente. O resultado obtido para o extrato de antocianinas do jambolão representa que o estado é endotérmico. No processo de degradação da jabuticaba, Mercali et al. (2015) encontraram comportamento semelhante para a entalpia de ativação.

A energia livre de Gibbs (ΔG) mede a espontaneidade ou não de uma reação e dessa forma o sinal positivo como resultado representou a não espontaneidade da reação de degradação das antocianinas de jambolão. O mesmo foi observado por

Mercali et al. (2013) que avaliaram a termodinâmica da degradação das antocianinas de acerola.

A entropia (ΔS) representa a desordem das moléculas em uma reação e seu resultado negativo indicou que o estado de transição é mais estruturalmente organizado do que o dos reagentes e, portanto, a formação de complexo ativado está associada à diminuição de entropia (Mercali et al., 2015). De acordo com Georgieva et al. (2012), quanto menor for o valor de entropia indica que as moléculas estão mais próximas do seu estado de equilíbrio termodinâmico, o que significa que será necessário mais tempo para formar o seu complexo ativado.

Mercali et al. (2015) analisaram as funções termodinâmicas do processo degradativo das antocianinas de jaboticaba, extraídas com água, para uma faixa de temperatura de 70 a 90 °C, encontrando resultados próximos aos encontrados para as antocianinas de jambolão. Os valores encontrados para a temperatura de 80°C do ΔH , ΔG e ΔS foram de 71,0, 102,5 kJ.gmol⁻¹ e -91,7 J.gmol⁻¹.K⁻¹, respectivamente.

5.4 Avaliação da cor

Após a obtenção dos parâmetros de cor L*, a*, b*, conforme resultados na Tabela 5, realizou-se a simulação da cor do extrato de antocianinas de jambolão submetido às temperaturas de 13,4, 50, 60, 70 e 80 °C.

Tabela 5. Valores dos parâmetros de cor obtidos para o extrato de antocianinas de jambolão submetidos às temperaturas de 13,4, 50, 60, 70 e 80°C.

T (°C)	Tempo (min)	L*	a*	b*	C*	h°	ΔE
Extrato Puro							
80	15	76,43	22,24	3,45	22,50	8,82	20,68
	150	81,57	17,85	5,59	18,70	17,38	19,26
70	30	70,95	22,50	7,18	23,62	17,70	30,70
	300	82,46	17,70	2,06	17,82	6,62	10,22
60	40	77,06	23,24	2,04	23,33	5,00	20,71
	400	87,82	22,13	2,66	22,28	6,84	19,85
50	50	71,85	26,60	1,96	26,67	4,21	26,80
	500	81,58	20,58	1,77	20,65	4,90	14,96
13,4	1440	76,73	22,39	3,03	22,59	7,71	40,10
	14400	77,81	22,32	3,35	22,57	8,54	39,10

Os tempos de retiradas de amostras foram divididos em dez pontos espaçados igualmente em relação ao intervalo de tempo para cada temperatura.

Foi possível observar que em todos os ensaios, o parâmetro L^* foi maior no último ponto, indicando uma maior luminosidade do extrato, pois sua cor está mais próxima do branco (indicado pelo valor 100 no parâmetro), e conseqüentemente demonstra a perda da cor. Para o parâmetro a^* observou-se uma degradação da coloração vermelha, sendo os valores do último ponto degradado inferiores aos do primeiro ponto dos ensaios.

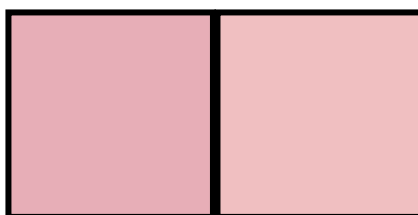
Analisando o parâmetro b^* , que indica a tonalidade amarela da amostra, foi possível observar que houve um aumento na intensidade do amarelo durante o ensaio de degradação para as amostras submetidas às temperaturas de 80, 60 e 13,4 °C.

O índice Chroma (C^*), que indica a saturação da cor da amostra, demonstrou que para todas as temperaturas o último ponto apresentou uma menor intensidade da saturação da cor, indicando assim uma perda da cor.

Analisou-se ainda o ângulo Hue (h°), que indica a tonalidade da cor, para todas as temperaturas e verificou-se que o extrato de antocianinas do jambolão se localiza mais próximo do eixo vermelho, indicado pelo 0°, como pode ser observado na Figura 4. A variação total de cor indicada pelo ΔE , confirmou a mudança de cor durante os ensaios de degradação, sendo menor o valor para os últimos pontos dos ensaios.

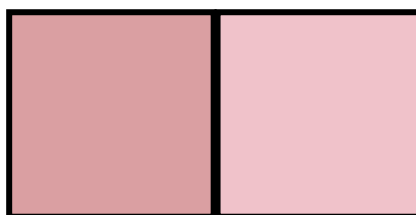
A simulação da cor foi realizada para o primeiro e para o último ponto do ensaio da degradação de forma a compara a perda de pigmentação durante o ensaio, para cada temperatura. As simulações podem ser observadas nas Figuras 14, 15, 16, 17 e 18.

Figura 14. Simulação da cor do extrato de antocianinas de jambolão a 80°C em 15 min. e em 150 min..



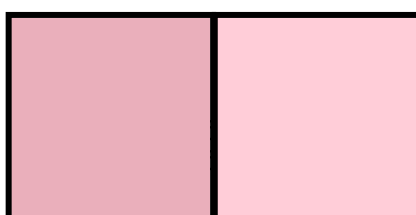
Fonte: Próprio autor.

Figura 15. Simulação da cor do extrato de antocianinas de jambolão a 70°C em 30 min. e em 300 min.



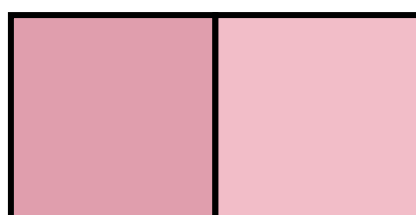
Fonte: Próprio autor.

Figura 16. Simulação da cor do extrato de antocianinas de jambolão a 60°C em 40 min. e em 400 min.



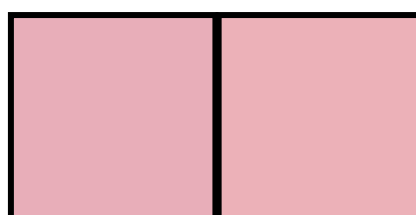
Fonte: Próprio autor.

Figura 17. Simulação da cor do extrato de antocianinas de jambolão a 50°C em 50 min. e em 500 min.



Fonte: Próprio autor.

Figura 18. Simulação da cor do extrato de antocianinas de jambolão a 13,4°C em 1440 min. e em 14400 min.



Fonte: Próprio autor.

Analisando as cores obtidas através do simulador, foi possível observar a perda da cor do extrato de antocianinas de jambolão em todos os ensaios realizados, diferindo na sua intensidade. Pode-se observar que na Figura 18, a diferença de cor entre o primeiro e último ponto do ensaio é quase imperceptível devido ao alto valor de meia vida obtido (3209 h), não sendo assim possível observar a perda efetiva da cor visualmente no período no ensaio de dez dias. É possível observar a boa estabilidade da cor do extrato de antocianinas extraídas de

jambolão indicando assim uma boa possibilidade de aplicação como corante natural, no entanto se fazem necessários mais alguns estudos para avaliar essa aplicabilidade.

6. Conclusão

O extrato de antocianinas de jambolão (*Eugenia jambolana*) seguiu um modelo de degradação de 1ª ordem para a faixa de temperatura entre 50 e 80 °C. Os valores das constantes de degradação térmica aumentaram na medida em que se aumentou a temperatura, reduzindo-se assim a meia vida do extrato. A ação dos agentes conservantes apresentou uma diferença significativa somente quando se utilizou 10 % (m/v) de frutose a 80 °C, representando um incremento de 150 % na meia vida quando comparada a do extrato puro.

Para a temperatura de refrigeração (13,4 °C), o extrato de antocianinas de jambolão também seguiu um modelo de degradação de 1ª ordem. Os resultados obtidos para os extratos adicionados dos dois agentes conservantes não foram precisos, impossibilitando a correlação com algum tipo de modelo.

Para a temperatura ambiente (20,2 °C) não foi possível determinar a estabilidade do extrato, devido à ocorrência de turbidez, impossibilitando assim o acompanhamento da degradação realizado por leitura espectrofotométrica.

O comportamento termodinâmico para o extrato de antocianinas de jambolão puro apresentou variação para a entalpia positiva, uma variação de energia livre de Gibbs positiva e uma variação para a entropia negativa. Assim, foi possível caracterizar a reação de degradação das antocianinas de jambolão como endotérmica, não espontânea e que o estado de transição das moléculas está mais organizado estruturalmente do que o início da reação.

Os parâmetros da cor avaliados indicaram que o extrato de antocianinas do jambolão possui tonalidade vermelha, que houve um aumento de luminosidade durante o tempo de ensaio indicando a perda de cor. Eles indicaram também a degradação da cor vermelha bem como a diminuição da saturação/intensidade da cor, comparando os parâmetros obtidos no primeiro e no último ponto dos ensaios de degradação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGO, A. Pigments in your food. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 24, p. 757–759, 2011.
- ALICE, C. B. et al. **Plantas Medicinais de Uso Popular- Atlas Farmacognóstico**. Universidade Luterana do Brasil, Canoas, 1995.
- BARCIA, M. T. **Composição centesimal e de fitoquímicos em jambolão (*Syzygium cumini*)**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2009.
- BARROS, S. V. dos S.; MUNIZ, G. I. B. de; MATOS, J. L. M. de. Caracterização colorimétrica das madeiras de três espécies florestais da Amazônia. **Cerne**, v. 20, n. 3, p. 337-342, 2014.
- BASTOS, A. C. L. M.; RODRIGUES, E. M. S.; SOUZA, J. P. I. Físico-Química. Belém:UFPA, p.302, 2011.
- BENINCA, C. **Degradação do corante alimentício Ponceau 4R e tratamento de efluente de uma indústria de alimentos utilizando processos oxidativos avançados**. Tese (doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos – PPGEAL, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2012.
- BOBBIO, F.; SCAMPARINI, A.R.P. Carbohydrates, organic acids and anthocyanin of *Eugenia jambolana* Lamarck. **Indust. Aliment**, v. 21, p. 296 - 298, 1982.
- CAMPOS, D. P. **Extração, purificação e isolamento de antocianinas de jambolão (*Syzygium cumini*) e avaliação dos seus efeitos biológicos**. Dissertação (Mestrado) - Departamento de química analítica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- CISSÉ, M. et al. Aqueous extraction of anthocyanins from *Hibiscus sabdariffa* : Experimental kinetics and modeling. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n.1, p. 16–21, 2012.
- COELHO, A. G. **Estudo da degradação térmica de antocianinas de extratos de uva (*Vitis vinifera* L. 'Brasil') e Jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*)**. 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**, v. 20, p. 203–220, 2002.
- COSTA, A. E. **Adsorção e purificação de corantes naturais com sílica amorfa**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

DRUNKLER, D. A.; FETT, R.; LUIZ, M. T. B. Betalaínas extraídas da beterraba vermelha (*Beta vulgaris* L.). **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos (SBCTA)**, v. 37, n. 1, p. 14-21, 2003.

EASY RGB, **Color calculator**. Disponível em: <http://www.easyrgb.com/index.php?X=CALC>>. Acesso em: 10 nov. 2016.

FAVARO, M. M. A. **Extração, estabilidade e quantificação de antocianinas de frutas típicas brasileiras para aplicação industrial como corantes**. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

FERREIRA, T. I. da L. **Quantificação de antocianinas no fruto, polpa e produto processado da juçara (*Euterpe edulis Martius*)**. Universidade de Taubaté, Departamento de Engenharia Mecânica, Taubaté – SP, 2013.

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

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

GIMÉNEZ, P. J. et al. Thermal stability of selected natural red extracts used as food colorants. **Plant foods for human nutrition**, v. 68, n. 1, p. 11-17, 2013.

GRADINARU, G. et al. Thermal stability of Hibiscus sabdariffa L. anthocyanins in solution and in solid state: effects of copigmentation and glass transition. **Food Chemistry**, v. 83, n. 3, p. 423-436, 2003.

HARBOURNE, N. et al. Determination of the degradation kinetics of anthocyanins in a model juice system using isothermal and non-isothermal methods. **Food Chemistry**, v. 111, n. 1, p. 204-208, 2008.

JANE, G. et al. Formulação e estabilidade de corantes de antocianinas extraídas das cascas de jaboticaba (*Myrciaria* spp.) Formulation and stability of anthocyanins's colorants formulated with peels jaboticaba (*Myrciaria* spp.). **Alimentos e Nutrição Araraquara**, v. 21, n. 3, p. 429-436, 2010.

KARA, Ş.; ERÇELEBI, E. A. Thermal degradation kinetics of anthocyanins and visual colour of Urmu mulberry (*Morus nigra* L.). **Journal of Food Engineering**, v. 116, n. 2, p. 541-547, 2013.

KECHINSKI, C. P. Degradation kinetics of anthocyanin in blueberry juice during thermal treatment. **Journal of food science**, v. 75, n. 2, p. C173-C176, 2010.

KECHINSKI, C. P. **Estudo de diferentes formas de processamento do mirtilo visando a preservação dos compostos antociânicos**. 2011. 320 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2011.

KOCA, N.; BURDURLU, H. S.; Z, F. K. Kinetics of Nonenzymatic Browning Reaction in Citrus Juice Concentrates during Storage. **Turkish Journal of Agriculture and Forestry**, v. 27, n.6, p. 353–360, 2003.

KONICA MINOLTA, **Entendendo o Espaço de Cor L*a*b***. Disponível em: <<http://sensing.konicaminolta.com.br/2013/11/entendendo-o-espaco-de-cor-lab/>>. Acesso em: 11 nov. 2016.

LAGO, E. S.; GOMES, E.; SILVA, R. Produção de geléia de Jambolão (*Syzygium cumini* Lamarck): Processamento , parâmetros físico-químicos e avaliação sensorial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 4, p. 847-852, 2006.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. Edgard Blucher, São Paulo, 2000.

MALLMANN, L. P. **Extração de antocianinas a partir de casca de berinjela (*Solanum melongena*)**. Porto Alegre, 2011.

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. 200-205, 2015.

MERCALI, G. D.; JAESCHKE, D. P.; TESSARO, I. C.; MARCZAK, L. D. F. Degradation kinetics of anthocyanins in acerola pulp: Comparison between ohmic and conventional heat treatment. **Food chemistry**, v. 136, n. 2, p. 853-857, 2013.

MORAIS, H.; RAMOS, C.; FORGÁCS, E.; CSERHÁTI, T.; OLIVEIRA, J. Influence of storage conditions on the stability of monomeric anthocyanins studied by reversed-phase high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography B.**, v.770, n.1, p. 290-30, 2002.

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

PATRAS, A. et al. Effect of thermal processing on anthocyanin stability in foods; mechanisms and kinetics of degradation. **Trends in Food Science & Technology**, v. 21, n. 1, p. 3-11, 2010.

PAZMIÑO, A. et al. Anthocyanins from banana bracts (*Musa X paradisiaca*) as potential food colorants. **Food chemistry**, v. 73, n. 3, p. 327-332, 2001.

PEREIRA, M. C.; VIZZOTO, M. **Caracterização das propriedades funcionais do jambolão**. Embrapa Clima Temperado, Pelotas, 2008.

PEREIRA, N.; MUSSI, L. P. Estudo fluidodinâmico e avaliação da secagem do resíduo de jambolão em leito de jorro. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 2, n. 1, p. 1489-1496, 2015.

PERON, D.V. **Determinação da cinética de degradação térmica das antocianinas de espécies disponíveis na região sul e avaliação da capacidade antioxidante pré e pós-processo**. Dissertação (Mestrado) - Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2015.

RUBINSKIENE, M. et al. Impact of various factors on the composition and stability of black currant anthocyanins. **Food Research International**, v. 38, n. 8, p. 867-871, 2005.

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, n. 10, p. 4924-4929, 2001.

SILVA, G. J. F. D.; CONSTANT, P. B. L.; FIGUEIREDO, R. W. D.; MOURA, S. M. Formulação e estabilidade de corantes de antocianinas extraídas das cascas de jabuticaba (*Myrciaria ssp.*). **Alimentos e Nutrição**. Araraquara, 21(3), 429-436, 2010.

SHAHEER, C. A. et al. Effect of thermal and thermosonication on anthocyanin stability in jamun (*Eugenia jambolana*) fruit juice. **International Food Research Journal**, v. 21, n. 6, 2014.

SHAO-QIAN, CAO,; LIANG, L. I. U.;SI-YI, PAN. Thermal degradation kinetics of anthocyanins and visual color of blood orange juice. **Agricultural Sciences in China**, v. 10, n. 12, p. 1992-1997, 2011.

SHARMA, R. J. et al. Stability of anthocyanins-and anthocyanidins-enriched extracts, and formulations of fruit pulp of *Eugenia jambolana* ('jamun'). **Food chemistry**, v. 190, p. 808-817, 2016.

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

STRINGUETA, P. C. **Identificação da estrutura e estudo 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.

VARGAS, F. D.; JIMÉNEZ, A. R.; LÓPEZ, P, O. Natural pigments: carotenoids, anthocyanins, and betalains—characteristics, biosynthesis, processing, and stability. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 40, n. 3, p. 173-289, 2000.

VIZZOTTO, M.; FETTER, M. da R. Jambolão: o poderoso antioxidante. **Boletim Embrapa–Clima Temperado**, 2009.

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.

WROLSTAD, R.E. et al. Influence of sugar on anthocyanin pigment stability in frozen strawberries. **Journal of food science**, v. 55, n. 4, p. 1064-1065, 1990.

YANG, Z. et al. Thermal degradation kinetics of aqueous anthocyanins and visual color of purple corn (*Zea mays* L.) cob. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 9, n. 3, p. 341-347, 2008.