



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Estudo da degradação de betalaínas no suco de beterraba via aquecimentos ôhmico e convencional

Autora: Jordana Nunes Longaray

Orientadora: Prof^a Dr^a Ligia Damasceno F. Marczak

Co-orientadora: Dr^a Naira Poerner Rodrigues

Sumário

Sumário	iii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
Lista de Símbolos	viii
Lista de Abreviaturas e Siglas	x
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Beterraba (<i>Beta vulgaris</i> L.)	2
2.1.1 Características nutricionais	2
2.1.2 Motivação para o uso do tubérculo	3
2.2 Betalaínas	4
2.2.1 Betacianinas	4
2.2.2 Betaxantinas	5
2.2.3 Estabilidade das betalaínas	5
2.3 Métodos de conservação	7
2.3.1 Pasteurização convencional	7
2.3.2 Aquecimento Ôhmico	7
3 Materiais e Métodos	9
3.1 Material	9
3.2 Sistemas de aquecimento ôhmico e convencional	10
3.3 Análises quantitativas	12
3.3.1 Conteúdo de betalaínas	12
3.3.2 Análises colorimétricas	12
3.4 Determinação dos parâmetros cinéticos	14
3.4.1 Tempo de redução decimal (valor-D)	14
3.4.2 Tempo de meia-vida ($t_{1/2}$)	14
3.5 Determinação dos parâmetros estatísticos	14
4 Resultados	16
4.1 Degradação de betaxantinas e betacianinas	17
4.2 Análises colorimétricas	21
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	23
6 Referências	24

Agradecimentos

Agradeço às minhas orientadoras Naira e Lígia, pela dedicação e sabedoria.

À incansável Luiza Spolidoro, pela ajuda e carinho.

À minha mãe, Gisseli, pela revisão ortográfica, amor incondicional e apoio incansável.

Ao Rogério Vasconcelos, pela flexibilidade e condescendência quando o estágio não foi prioridade.

Aos meus amigos, pela compreensão em todos os momentos de ausência.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela educação de excelência.

Resumo

Na indústria de alimentos o tratamento térmico é amplamente aplicado para prolongar a vida de prateleira dos produtos. Geralmente o calor é cedido através de água ou vapor e se difunde de maneira não uniforme, fato esse que pode levar à degradação de nutrientes devido ao sobre-aquecimento localizado. Com o intuito de minimizar as perdas nutricionais, maneiras alternativas de conservar alimentos são estudadas, tal como o aquecimento ôhmico que consiste na passagem de corrente elétrica alternada por um meio resistivo, gerando calor de maneira uniforme. No presente trabalho, o meio resistivo é o suco de beterraba (*Beta vulgaris* L.) filtrado e acidificado. O nutriente a ser monitorado são as betalaínas betacianina e betaxantina, aplicadas como corantes naturais principalmente em laticínios e doces. A degradação desses compostos foi monitorada por 120 minutos através de espectroscopia UV-visível em experimentos nas temperaturas 75 e 85°C confrontando o aquecimento ôhmico com o convencional. Através desses dados, foi possível propor uma cinética de degradação de primeira ordem, com valores de k médio entre 0,0027 e 0,0069min⁻¹ para betaxantinas e entre 0,0044 e 0,0067min⁻¹ nas betacianinas. Além disso, foi analisada a evolução da cor no decorrer dos ensaios e foi constatada uma pequena variação, não significativa ($p < 0,05$), nos parâmetros de cor do suco de beterraba. Foi concluído que ao cabo dos 120 minutos no aquecimento ôhmico houve maior decomposição desses compostos. Contudo, como o mecanismo de degradação de betalaínas é pouco elucidado, mais estudos são necessários.

Palavras-chave: betacianina, betaxantina, *Beta vulgaris* L., cinética, tratamento térmico.

Lista de Figuras

Figura 2.2: Beterraba (<i>Beta vulgaris</i> L.) plenamente desenvolvida.	2
Figura 2.3: Estrutura geral das betalaínas, sendo A o radical derivado do íon imínio e B o ácido betalâmico. Modificado de Hamerski, Rezende e Silva (2013).	4
Figura 2.4: Estrutura química da betanina. Retirado de Stintzing e Carle(2008).	4
Figura 2.5: Estrutura da vulgoxantina I. Retirado de Stintzing e Carle(2008).	5
Figura 3.1: Bulbos sanitizados.	9
Figura 3.2: Extração do suco de beterraba.	9
Figura 3.3: Configuração dos equipamentos utilizados no aquecimento ôhmico.	11
Figura 3.4: Configuração dos eletrodos quando inseridos na célula ôhmica. Modificado de(Mercali <i>et al.</i> , 2013).	12
Figura 3.5: Localização das cores segundo os parâmetros do método CIELAB. Retirado de Zielnik (2006).	13
Figura 4.2: Curvas de aquecimento (temperaturas médias das duas repetições) para os aquecimentos conduzidos a 75°C (a) e 85°C (b).	17
Figura 4.3: Degradação de betaxantinas a 75°C (a) e a 85°C (b) nos aquecimentos convencional (AC) e ôhmico (AO) (médias das repetições ± desvio padrão).	18
Figura 4.5: Comportamento dos parâmetros de cor no decorrer dos experimentos de aquecimento ôhmico e convencional. Representam a evolução de (a) luminosidade, (b) a^* , (c) b^* , (d) $^{\circ}h$ e (e) C^*	22

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Propriedades nutricionais da beterraba. Retirado de Tivelli <i>et al</i> , (2011).....	3
Tabela 2.2: Condições do meio que propiciam maior estabilidade para as enzimas endógenas encontradas no suco de beterraba. Baseada em Stintzing e Carle (2008) e Herbach, Stintzing e Carle (2006).....	6
Tabela 4.1: Parâmetros estatísticos referentes à modelagem cinética de primeira ordem para degradação de betaxantinas.	18
Tabela 4.2: Parâmetros cinéticos de degradação de betaxantinas utilizando teste de Tukey ($p < 0,05$), representação de média \pm desvio padrão.	18
Tabela 4.3: Parâmetros estatísticos referentes à modelagem cinética de primeira ordem para degradação de betacianinas.....	19
Tabela 4.4: Parâmetros de cinética de degradação de betacianinas (média das duas repetições \pm desvio padrão).	20

Lista de Símbolos

ε absorvidade molar ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

σ condutividade elétrica do meio resistivo ($S \cdot m^{-1}$)

ΔE variação de cor

χ^2 distribuição *Chi*-quadrado

$^{\circ}h$ ângulo Hue (graus), parâmetro de cor

A área dos eletrodos (m^2)

A absorvância

a^* parâmetro de cor

b^* parâmetro de cor

C concentração de betalaínas ($mg/100mL$)

C^* Chroma, parâmetro de cor

C_0 concentração inicial de betalaínas ($mg/100mL$)

D valor-D (min)

E erro médio (%)

FD fator de diluição

I corrente elétrica (A)

k constante cinética de degradação (min^{-1})

L espaçamento entre os eletrodos (m)

L^* luminosidade, parâmetro de cor

l comprimento do caminho óptico (cm)

m número de dados de cada experimento

MM massa molar (g/mol)

p número de parâmetros

Q taxa de calor gerado (W)

R resistência elétrica (Ω)

t tempo (min)

$t_{1/2}$ tempo de meia vida

y_{exp} valor real de concentração (mg/100mL)

y_{pred} valor de concentração previsto pelo modelo (mg/100mL)

Lista de Abreviaturas e Siglas

AC aquecimento convencional

AO aquecimento ôhmico

S.E.M. erro padrão de médias

1 Introdução

Tratamentos térmicos são comumente utilizados para o prolongamento da durabilidade dos alimentos, já que a aplicação de calor inativa enzimas e desnatura micro-organismos patogênicos. Entretanto, juntamente com a sanitização e aumento do tempo de prateleira, pode haver perda de nutrientes e modificações organolépticas dos produtos. Com o intuito de minimizar as consequências negativas dos métodos de conservação, buscam-se alternativas aos tratamentos térmicos convencionais.

Atualmente existe um aumento expressivo da busca pela preservação de compostos bio-ativos presentes nos alimentos devido às suas propriedades de promoção da saúde tais como a prevenção de câncer, devido a propriedades antioxidantes. Nesse contexto, o aquecimento ôhmico vem despontando na última década como um método de processamento conveniente em função da potencial minimização da perda de nutrientes uma vez que o aquecimento proporcionado é rápido e uniforme. Além da transferência de calor, este método provoca efeitos não-térmicos, o que demanda cuidadosa análise quando se deseja trabalhar com alimentos jamais testados. Portanto, no presente trabalho foi estudada a degradação de um composto bio-ativo empregado como corante natural em balas, sorvetes, leites aromatizados e alimentos infantis - as betalaínas. Tais compostos são encontrados em abundância na beterraba de mesa (*Beta vulgaris* L.).

O perfil de degradação das betalaínas, subdivididas em betacianinas e betaxantinas, foi analisado no suco filtrado de beterraba quando submetido ao aquecimento convencional em comparação ao ôhmico. Também foi estudada a evolução da coloração desses compostos durante os ensaios, além de avaliada a adequação da cinética de degradação das betacianinas e betaxantinas ao modelo de primeira ordem, e, através deste, a cinética foi parametrizada.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Beterraba (*Beta vulgaris* L.)

A popular beterraba de mesa (*Beta vulgaris* L.) é uma raiz tuberosa de cor vermelho-arroxeadada e também uma das principais hortaliças cultivadas no Brasil. Apresenta diversos biótipos, sendo três deles de significativa importância econômica: a beterraba açucareira (para produção de açúcar), forrageira (alimentação animal) e hortícola (consumo humano) (Tivelli *et al.*, 2011). Quando empregada na nutrição humana, a raiz é a parte comumente mais utilizada, usualmente como salada, crua ou cozida no vapor. O bulbo possui casca fina de coloração intensa, polpa fibrosa (Figura 2.1) e sabor adocicado e terroso.



Figura 2.2: Beterraba (*Beta vulgaris* L.) plenamente desenvolvida.

A escala comercial é menor se comparada a outras hortaliças mais tradicionais, tais como: batata, tomate, cebola, pimentão, repolho e cenoura. Contudo, se observa nos últimos dez anos o crescente aumento na demanda para consumo *in natura* e para beneficiamento nas indústrias de conservas e alimentos infantis, como corantes em sopas desidratadas, iogurtes e “catchups” (Tivelli *et al.*, 2011).

O aproveitamento máximo das propriedades nutricionais do vegetal está diretamente ligado à maneira que ele será preparado ou processado. Idealmente não se devem aquecer as raízes, tornando a salada crua e o suco as melhores maneiras de consumo do ponto de vista nutricional.

2.1.1 Características nutricionais

Na Tabela 2.1 encontram-se valores aproximados dos nutrientes presentes na parte aérea (caule e folhas) e na raiz de beterraba (*Beta vulgaris* L.).

Tabela 2.1: Propriedades nutricionais da beterraba. Retirado de Tivelli *et al.*, (2011).

Componente	Parte aérea	Raiz
Água (%)	90,9	87,3
Valor energético (cal)	24	43
Proteínas (g)	2,2	1,6
Lipídios (g)	0,3	0,1
Carboidratos totais (g)	4,6	9,9
Fibras (g)	1,3	0,8
Cinzas (g)	2	1,1
Cálcio (mg)	119	16
Fósforo (mg)	40	33
Ferro (mg)	3,3	0,7
Sódio (mg)	130	60
Potássio (mg)	570	335
Vitamina A (U.I.)	6100	20
Tiamina (mg)	0,1	0,03
Riboflavina (mg)	0,22	0,05
Niacina (mg)	0,4	0,4
Ácido ascórbico (mg)	30	10

Sendo U.I. a abreviação para "Unidades Internacionais".

2.1.2 Motivação para o uso da raiz

A beterraba tem baixo custo de venda - aproximadamente R\$2,00/Kg em Porto Alegre/RS - em função da relativa abundância no Brasil e principalmente no Rio Grande do Sul, que contribui com 15% da produção nacional (Tivelli *et al.*, 2011). Tal favorecimento regional e climático proporciona viabilidade de consumo para famílias de todas as classes sociais.

Do ponto de vista de benefícios fisiológicos, a suplementação alimentar diária com suco de beterraba que contenha de 5 a 8 mmol de nitrato inorgânico (NO_3^-) pode reduzir a pressão sanguínea e pode influenciar de maneira positiva a resposta a exercícios físicos (Wylie *et al.*, 2013). O "suco rosa" - receitas que misturam suco de beterraba ao de laranja ou maçã - tem recebido destaque por nutricionistas devido ao seu conteúdo nutritivo, à riqueza de fibras e à promoção da saciedade.

Por sua vez, o poder antioxidante da beterraba é atribuído à presença de betalaínas, sendo estas associadas à prevenção de algumas doenças relacionadas ao estresse oxidativo em humanos, como alguns tipos de câncer (Tivelli *et al.*, 2011).

Do ponto de vista industrial, as betalaínas têm sido cada vez mais utilizadas na substituição de corantes artificiais na indústria alimentícia. Há vasta empregabilidade em alimentos com pouco teor de umidade e que não tenham processamento prolongado em temperaturas elevadas, tais como sorvetes, iogurtes, leites aromatizados, carnes epós instantâneos para sobremesas e pudins (Tivelli *et al.*, 2011).

2.2 Betalaínas

As betalaínas são corantes naturais que contém nitrogênio em uma estrutura cíclica, são hidrossolúveis e apresentam poder de pigmentação capaz de competir com o dos corantes artificiais. Elas estão armazenadas nos vacúolos das células vegetais (Stintzing e Carle, 2008) e ao interagirem seletivamente com membranas celulares humanas apresentam atividade biológica. As betalaínas englobam todos os derivados radiculares do íon imínio conjugados com o ácido betalâmico (Hamerski, Rezende e Silva, 2013), sendo este um aldeído insaturado e pouco estável (Figura 2.3).

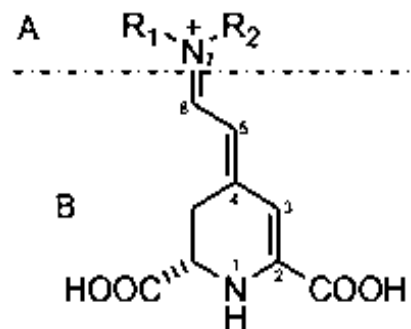


Figura 2.3: Estrutura geral das betalaínas, sendo A o radical derivado do íon imínio e B o ácido betalâmico. Modificado de Hamerski, Rezende e Silva (2013).

2.2.1 Betacianinas

Do latim *beta*, beterraba vermelha e *kyanos*, cor azul, as betacianinas são quantitativamente as mais abundantes na beterraba vermelha. São elas que conferem a coloração vermelho-púrpura às raízes (Hamerski, Rezende e Silva, 2013). Sua absorção máxima se dá em aproximadamente 536nm.

Atualmente são conhecidas 50 betacianinas, sendo essas sub-divididas em betanina, amarantina, gonfrenina e bougainvilina. A ocorrência em *Beta vulgaris* é de 75 a 95% de betanina, cuja estrutura pode ser observada na Figura 2.4 (Cai, Sun e Corke, 2005).

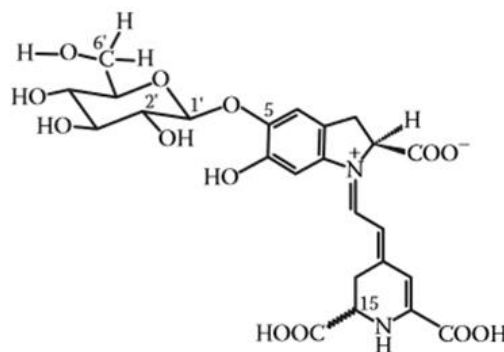


Figura 2.4: Estrutura química da betanina. Retirado de Stintzing e Carle(2008).

2.2.2 Betaxantinas

Do latim *beta*, beterraba vermelha e do grego *xanthos*, amarelo, as betaxantinas são abundantes na beterraba *golden* e no cactus de pera. Na beterraba vermelha ela é a betalaína que aparece em segunda maior quantidade. As betaxantinas diferem das betacianinas pelo fato do ácido betalâmico estar ligado a um aminoácido. Além disso, apresentam coloração amarela e o comprimento de onda de máxima absorção em torno de 480nm (Hamerski, Rezende e Silva, 2013).

Foram identificadas 20 betaxantinas na natureza, sendo a vulgaxantina I aquela que existe majoritariamente na *Beta vulgaris*, representando 95% das betaxantinas presentes (Cai, Sun e Corke, 2005). A vulgaxantina I tem o ácido glutâmico como aminoácido substituinte (Figura 2.5).

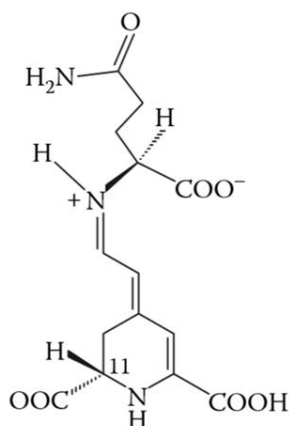


Figura 2.5: Estrutura da vulgoxantina I. Retirado de Stintzing e Carle(2008).

2.2.3 Estabilidade das betalaínas

Assim que são retiradas dos vacúolos do vegetal onde se encontram, as betalaínas ficam propensas à degradação. Fatores endógenos e exógenos afetam a estabilidade desses compostos e serão apresentados a seguir.

2.2.3.1 Presença de enzimas

A presença de enzimas é um fator endógeno, já que são enzimas oriundas dos tecidos cominuídos das próprias plantas. As principais enzimas que afetam as betalaínas são a polifenoloxidase e a peroxidase. A única maneira de desativá-las é através de aquecimento, demandando que o período entre o processamento das raízes e o tratamento térmico no suco deve seja minimizado (Stintzing e Carle, 2008). O resumo das condições de estabilidade das enzimas é apresentado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Condições do meio que propiciam maior estabilidade para as enzimas endógenas encontradas no suco de beterraba. Baseada em Stintzing e Carle (2008) e Herbach, Stintzing e Carle (2006).

Enzima	Faixa de pH com maior estabilidade	Temperatura de inativação (°C)	Descoloração
Polifenoloxidase	5 - 8 (máxima estabilidade em 7)	80	Não (formação de compostos fenólicos incolores)
Peroxidase	5 - 7 (máxima estabilidade em 6)	70	Sim (formação radicalar)

2.2.3.2 Oxigênio

O oxigênio é um substrato para todas as enzimas supracitadas, logo, seu contato com o suco de beterraba deve ser minimizado. Atmosfera de nitrogênio é recomendada, mas será raramente utilizada em condições usuais de processamento. Embora a solubilidade de oxigênio seja maior em baixa temperatura, reações oxidativas acontecem mais lentamente nessa condição, aumentando a preservação de pigmentos (Stintzing e Carle, 2008).

2.2.3.3 pH

Betalaínas são estáveis em pH levemente ácido, isto é, de 3 a 7. Abaixo de 3, os complexos perdem cor através de um mecanismo pouco elucidado. Em pH alcalino, as betalaínas são clivadas em seus precursores biossintéticos: ácido betalâmico e ciclo-dopa ou aminas, todos estes passíveis a contínua degradação, levando, dessa maneira, à descoloração. Via de regra, betacianinas são consideradas mais resistentes ao meio ácido enquanto betaxantinas são mais estáveis em pH neutro (Stintzing e Carle, 2008).

2.2.3.4 Luz

Assim como todos os pigmentos naturais, as betalaínas se degradam ao serem expostas à luz, especialmente na presença de oxigênio e em um meio com pH fora do ideal. Seu processamento e estocagem ideais devem ser executados sem exposição à luz. Dessa forma, produtos comercializados em embalagens transparentes devem ser cuidadosamente testados sob a luminosidade à qual serão expostos durante o tempo de prateleira. Também deve ser levado em consideração que a iluminação pode elevar a temperatura dos alimentos, agravando a perda de cor. O efeito da luz pode ser analisado isoladamente apenas em temperaturas abaixo de 25°C, já que acima dessa faixa a descoloração é dominada pela degradação térmica (Stintzing e Carle, 2008). A razão das betalaínas serem suscetíveis à decomposição pela iluminação é a absorção de luz no espectro UV-visível, gerando excitação dos elétrons cromóforos para um estado mais energético, causando maior reatividade e baixando a energia de ativação da molécula (Herbach, Stintzing e Carle, 2006).

2.2.3.5 Temperatura

A temperatura é o fator mais crítico relacionado à estabilidade de betalaínas, contudo, tratamentos térmicos se fazem necessários para a inativação enzimática e desnaturação da microflora patogênica. Para evitar a demanda de cargas térmicas muito elevadas, são elaborados preparos com pH próximo de 4, demonstrando que a acidificação com ácido cítrico gera benefícios. Sabe-se que a pasteurização com temperaturas abaixo de 100°C é suficiente para alcançar estabilidade microbiológica, entretanto, considerando que a degradação de betalaínas é aumentada a partir de temperaturas acima de 30°C, a perda de cor durante o processamento é inevitável (Stintzing e Carle, 2008).

A atividade de água, a_w , também influencia a estabilidade dos pigmentos em questão – baixos valores (0,63) são favoráveis – além da presença de íons metálicos, que prejudicam a estabilidade (Herbach, Stintzing e Carle, 2006).

2.3 Métodos de conservação

A beterraba possui relativa durabilidade quando mantida *in natura* - até 7 dias em local fresco e seco, e até 15 dias quando armazenadas sob refrigeração. Todavia, após o processamento do vegetal, ocorre a ação de enzimas e micro-organismos patogênicos no suco, tornando alta sua perecibilidade. De modo a contornar este impeditivo, métodos de conservação podem ser aplicados a fim de prolongar o tempo de vida útil do suco da raiz.

2.3.1 Pasteurização convencional

Atualmente na indústria de alimentos os dois métodos de tratamentos térmicos mais utilizados são o UHT (*Ultra High Temperature*) e HTST (*High Temperature Short Time*), sendo esse último o mais comumente utilizado na indústria de vinhos, cervejas e sucos. Tais processos consistem na aplicação de altas temperaturas durante um curto período, e se baseiam no fato de que a inativação dos micro-organismos é mais sensível ao calor do que os nutrientes, mantendo, assim, a qualidade nutricional. A transferência de calor geralmente se dá por vapor ou água e a temperatura máxima atingida, bem como seu tempo de aplicação são determinados pela sensibilidade do produto ao calor (perda de nutrientes), pela resistência térmica das enzimas (valor-D) e demais micro-organismos a serem inativados, dentre outros fatores. As elevadas temperaturas inativam a micromicroflora patogênica enquanto a curta exposição ao calor minimiza mudanças indesejáveis (Sarkis, 2011).

Uma desvantagem dos processamentos térmicos convencionais é a não-uniformidade do aquecimento. A transferência do calor se dá essencialmente por condução, convecção e irradiação, de forma que as partes do produto em contato com superfícies quentes são sobre-aquecidas durante o tempo necessário em todo o volume (Sarkis, 2011).

2.3.2 Aquecimento Ôhmico

O aquecimento ôhmico, citado também como aquecimento Joule, consiste na passagem de corrente elétrica alternada através de um alimento, que exerce resistência elétrica (Fellows, 2006). Há, então, transformação de energia elétrica em térmica, elevando a temperatura do meio (Sastry e Barach, 2000).

A principal vantagem desse processo é o aquecimento rápido e uniforme dos produtos, sem zonas de sobre-aquecimento, o que minimiza perdas organolépticas e nutricionais, principalmente em alimentos viscosos e contendo particulados, já que a transferência de calor independe dos coeficientes de troca térmica. Além disso, sabe-se que não há risco de incrustação devido à queima (demanda menor frequência de limpeza), há grande eficiência na conversão de energia elétrica em térmica (maior que 90%) e é aplicável em processos contínuos (Fellows, 2006). Uma desvantagem, todavia, é a possibilidade de corrosão dos eletrodos e por decorrência, contaminação do alimento.

Além da ação do calor na inativação de enzimas e na destruição da microflora patogênica, sabe-se que há efeitos não-térmicos, tal como a eletroporação, isto é, formação irreversível de poros na membrana celular de micro-organismos através do acúmulo de cargas oriundas da corrente passante, colapsando-os. Tal efeito, porém, está amplamente ligado à frequência utilizada (Ramaswamy *et al.*, 2014). Além disso, a ligação da água com os hidrogênios das betalaínas pode dificultar a polarização das moléculas devido à passagem de corrente e influenciar as reações oxidativas no suco, afetando a predisposição de hidrogênios pelas moléculas dos compostos. Eletrólise da água pode ocorrer quando frequências de onda menores do que 100Hz são aplicadas; esse efeito aumenta o contato de oxigênio com o produto, o que é desfavorável para a estabilidade das betalaínas (Mercali *et al.*, 2013).

As relações que fundamentam matematicamente a geração e transferência de calor no processo foram descritas por Palaniappan e Sastry (1992):

$$Q = I \times R^2 \quad (1)$$

Sendo Q a taxa de calor gerada em Watt, I a corrente que atravessa o alimento [A] e R a resistência elétrica oferecida pelo meio [Ω].

A resistênciada amostra é inversamente proporcional à sua condutividade elétrica σ , de acordo com a equação 2.

$$R = \frac{L}{A \times \sigma} \quad (2)$$

Onde L é o espaçamento entre os eletrodos [m], A a área dos eletrodos [m²] e σ a condutividade elétrica do meio resistivo [S.m⁻¹]. Esta última, por sua vez, depende da viscosidade da amostra, dos compostos iônicos presentes e da estrutura química do alimento (Palaniappan e Sastry, 1992).

Observa-se que a quantidade de calor transmitida ao alimento depende da corrente elétrica, da tensão e da condutividade do meio. Contudo, na prática é possível manipular a distância dos eletrodos (L) e a diferença de tensão aplicada nos mesmos, sabendo que esta é proporcional à condutividade elétrica e ao quadrado da força do campo elétrico. Além dos parâmetros críticos temperatura e tempo de aquecimento, há fatores que os influenciam indiretamente, tais como: condutividade elétrica de cada fase presente na amostra, dependência da condutividade com a temperatura, propriedades termofísicas do produto e força do campo elétrico (Ramaswamy *et al.*, 2014).

3 Materiais e Métodos

Todos os experimentos foram realizados nas dependências do Departamento de Engenharia Química, no Laboratório de Tecnologia e Processamento de Alimentos.

3.1 Material

Maços de beterraba foram obtidos no comércio local de Porto Alegre. Primeiramente, o bulbo foi cuidadosamente separado do talo para não haver danificação do tecido vegetal. Os bulbos foram lavados em água corrente e sanitizados através da imersão em uma solução de hipoclorito de sódio com 2% de cloro ativo (20mL de água sanitária comercial diluída em um litro de água) durante vinte minutos. Então, os bulbos foram retirados, novamente enxaguados para remoção do cloro residual e posteriormente secos, estando assim, prontos para o processamento (Figura 3.1).



Figura 3.1: Bulbos sanitizados.

A extração do suco foi efetuada em um multiprocessador (Juicer Philips Walita Avance RI1870). Nobocal de entrada foram passados 1/4 de bulbo por vez, e o bagaço foi separado do suco através da ação centrífuga do equipamento (Figura 3.2).



Figura 3.2: Extração do suco de beterraba.

Depois de recolhido, todo o suco foi homogeneizado com bastão de vidro e disposto em 19 embalagens de polietileno (cada uma contendo cerca de 350mL), seguido de imersão em nitrogênio líquido por cerca de 5 minutos, até total congelamento do conteúdo. Em seguida, as embalagens foram lacradas em uma seladora (SM 300 Light, Sulpack) com o mínimo de ar em cada pacote e armazenadas em ultrafreezer a -40°C ,

protegidas da luz, por um prazo máximo de estocagem de 52 dias. A manipulação do suco, desde sua extração até as análises, foi feita com a mínima exposição à luz.

Cerca de uma hora antes de cada experimento, o suco de beterraba foi descongelado utilizando banho de água a temperatura ambiente, a qual era frequentemente renovada a fim de acelerar o processo de descongelamento. Após a completa mudança de fase, o suco foi homogeneizado e filtrado a vácuo (bomba de vácuo Primatec) até completar 250 mL em uma proveta. A etapa de filtração foi aplicada de forma a obter um produto mais homogêneo, uma vez que a quantidade de sólidos presentes (sobretudo fibras) poderia ser diferente entre as amostras. Então, o pH foi ajustado para 4,5 (pHmetro de bancada Digimed) através da adição de aproximadamente 1,9 mL de solução aquosa de ácido cítrico 25%. A acidificação foi realizada pelo fato do pH inferior a 4,5 inativar bactérias esporogênicas (*Clostridium botulinum*, *Bacillus cereus*, *Clostridium perfringens*) e também por diminuir a estabilidade das enzimas endógenas.

3.2 Sistemas de aquecimento ôhmico e convencional

O sistema de aquecimento ôhmico é constituído por: gerador de função (modelo AFG3251, Tektronix Inc.), amplificador de potência (modelo 500A, Industrial Test Equipment), sistema de aquisição de dados (modelo 34972A, Agilent Technologies Inc.), computador, eletrodos e célula ôhmica (Figura 3.3). A célula ôhmica tem formato de béquer encamisado e possui uma tampa que contém entrada para 2 eletrodos, 4 medidores de temperatura e uma abertura central para coleta de amostras. A temperatura foi medida por dois termopares constituídos de aço inoxidável tipo T. A célula possui dois eletrodos de titânio com formato circular, sendo a distância máxima entre os eletrodos de 6,5 cm e a distância mínima de 4,9 cm (Figura 3.4). A célula ôhmica de extração foi colocada sobre um agitador magnético (modelo C-MAG HS10, IKA) e conectada a um banho termostático (Polystat, ColeParmer).

Na aplicação de aquecimento ôhmico foi utilizado o tipo de onda senoidal com 60 Hz de frequência e tensão elétrica de 25 V (3,8 V/cm). O suco de beterraba (250 mL), pH 4,5, com temperatura entre 18 e 19,5°C foi transferido para a célula ôhmica e esta foi envolvida em saco plástico escuro para minimizar o contato com a luz. Foram feitos ensaios em duplicata para cada tipo de aquecimento, convencional e ôhmico, e em duas temperaturas, 75°C e 85°C, totalizando 8 ensaios. A escolha das temperaturas de trabalho foi baseada nas temperaturas usuais de pasteurização utilizadas na indústria alimentícia, bem como nas temperaturas de inativação das enzimas peroxidase (70°C) e polifenoxidase (80°C).

Todos os experimentos foram conduzidos sob agitação com fins de homogeneização. A coleta da primeira amostra do suco foi realizada em 9 minutos depois do acionamento do banho, momento em que a temperatura do experimento foi alcançada, com uma tolerância máxima de $\pm 1^\circ\text{C}$. Este instante foi determinado como o tempo mínimo para atingir a temperatura de trabalho (tempo zero). Alguns ensaios preliminares foram realizados para determinar a temperatura usada no banho de forma que o perfil de temperatura do suco aquecido por aquecimento ôhmico fosse semelhante ao do aquecimento convencional, possibilitando a avaliação dos efeitos não-térmicos. Quando a temperatura de trabalho era 75°C, a temperatura inicial do banho termostático foi de 68°C, após dois minutos houve alteração para 66°C e a água parcialmente trocada, de

modo que a mudança de set point fosse imediatamente atingida. No ensaio a 85°C, a temperatura do banho foi mantida a 77°C durante todo o experimento.

Subsequentemente à primeira coleta, outras seis foram realizadas com diferença de 20 minutos entre si, todas com pipetas plásticas descartáveis. O intervalo de 120 minutos foi determinado de modo a obter degradação de, no mínimo, 50% de betalaínas, com o intuito de determinar a cinética de degradação. É importante ressaltar que em um processo industrial o tempo de tratamento térmico seria substancialmente inferior. Em cada tempo, alíquotas de 8mL de suco foram coletadas, transferidas para tubos tipo Falcon e imediatamente mergulhadas em nitrogênio líquido por cerca de 20 segundos para alcançarem a temperatura de 15°C, com o objetivo de estagnar a degradação residual de betalaínas em função do calor remanescente. Após o resfriamento, uma parte do suco (1,5mL) foi centrifugado e seu sobrenadante usado na quantificação de betalaínas. A outra parte foi empregada na determinação dos parâmetros de cor.

Os experimentos com aquecimento convencional a 75 e 85°C foram conduzidos no mesmo equipamento, porém sem a inserção dos eletrodos. No AC, a temperatura do banho foi mantida 2°C acima da temperatura de trabalho, ou seja, quando a temperatura a ser alcançada no interior da célula era 75°C, aquela selecionada no banho termostático era de 77°C.



Figura 3.3: Configuração dos equipamentos utilizados no aquecimento ôhmico.

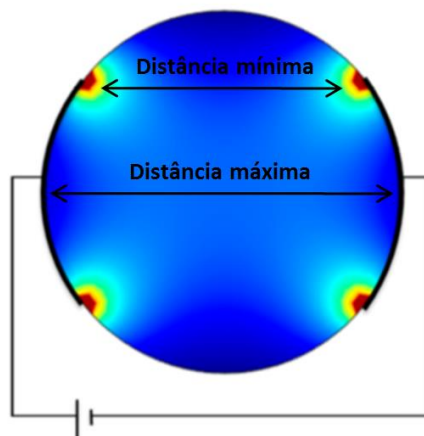


Figura 3.4: Configuração dos eletrodos quando inseridos na célula ôhmica. Modificado de (Mercali *et al.*, 2013).

3.3 Análises quantitativas

3.3.1 Conteúdo de betalaínas

Para a quantificação das betalaínas, 100 µL do sobrenadante do centrifugado (seção 3.2) foi transferido para tubo tipo Falcon em triplicata e diluído com 9900 µL de água destilada, seguido da homogeneização em um vórtex e imediata análise em espectrofotômetro UV-Visível (modelo T80 UV/VIS, PG Instruments Ltd.). As absorbâncias analisadas foram nos comprimentos de onda de 480nm para quantificar a vulgoxantina I (principal betaxantina), 536nm para quantificar a betanina (principal betacianina) e 600nm para descontar possíveis interferentes. A quantificação das betacianinas e das betaxantinas presentes no suco de beterraba ao decorrer dos experimentos foi realizada através da equação 3, baseada na lei de Lambert-Beer:

$$\text{Betaxantinas ou betacianinas} \left(\frac{\text{mg}}{100\text{mL suco}} \right) = \frac{A \times MM \times FD \times 10^2}{\epsilon \times l} \quad (3)$$

Onde A é a absorbância do suco a 480 nm ou 536 nm descontado da absorbância de interferentes a 600 nm, MM é a massa molar (339g/mol para a vulgoxantina I e 550g/mol para a betanina), FD representa o fator de diluição (100), ϵ é a absorvidade molar (48000 L.mol⁻¹cm⁻¹ para a vulgoxantina I e 60000 L.mol⁻¹cm⁻¹ para a betanina, ambos em solvente aquoso), l é o comprimento do caminho óptico (1cm) e 10² é um fator de correção para que as unidades do produto sejam $\left(\frac{\text{mg}}{100\text{mL suco}} \right)$.

3.3.2 Análises colorimétricas

As amostras resfriadas contidas nos tubos tipo Falcon tiveram sua cor analisada em duplicata, de modo a observar se houve descoloração significativa durante as duas horas de aquecimento. A cor foi medida em espectro-colorímetro ColorQuest XE (HunterLab), equipado com iluminante D₆₅ e ângulo de observação de 10°, leitura no modo de reflectância com especular incluída. Os parâmetros de cor *a** (composição verde-vermelho), *b** (composição azul-amarelo) e *L** (luminosidade) da escala CIELAB foram determinados.

A partir dos parâmetros a^* e b^* , pôde-se calcular o ângulo da tonalidade ($^{\circ}h$), a cromaticidade ou chroma (C^*) e a variação de cor (ΔE^*), tendo esse último como base comparativa o tempo zero, isto é, $\Delta a = a_0 - a_t$, sendo t igual a 20, 40, 60, etc. (equações 4, 5 e 6).

$$^{\circ}h = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (4)$$

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (5)$$

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2} \quad (6)$$

Tais parâmetros são utilizados em um diagrama próprio mostrado na Figura 3.5. Os valores de L^* variam de zero (totalmente escuro) a 100 (totalmente claro) e $^{\circ}h$ de 0° a 360° .

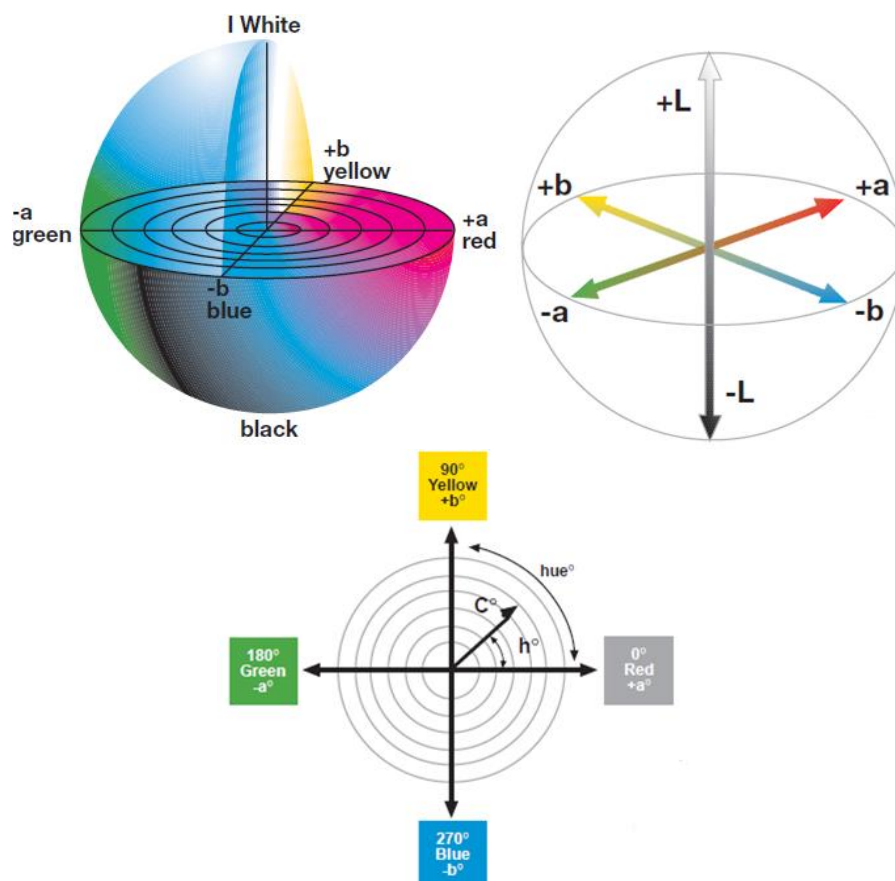


Figura 3.5: Localização das cores segundo os parâmetros do método CIELAB. Retirado de Zielnik (2006).

3.4 Determinação dos parâmetros cinéticos

Devido à grande aplicabilidade industrial das betalaínas, faz-se necessário o estudo da sua estabilidade química, que, por sua vez, está relacionada à presença de oxigênio, luz, enzimas, pH do meio, dentre outros. Através da observação experimental da concentração de betaxantinas e betacianinas quando aquecidas, conclui-se que as betalaínas apresentaram cinética de degradação de primeira ordem, regida pela equação 7.

$$C = C_0 \times \exp(-k \times t) \quad (7)$$

Sendo C a concentração de betalaínas a cada instante de tempo (t), C_0 a concentração na primeira coleta (tempo zero) e k a constante cinética de degradação.

3.4.1 Tempo de redução decimal (valor-D)

Consiste no tempo necessário para uma redução de dez vezes da concentração inicial em uma dada temperatura. Se relaciona com os valores de k de acordo com a equação 8.

$$D = \frac{\ln(10)}{k} \quad (8)$$

3.4.2 Tempo de meia-vida ($t_{1/2}$)

Representa o tempo necessário para redução em 50% da concentração de betalaínas. Pode ser calculado através da equação 9.

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (9)$$

3.5 Determinação dos parâmetros estatísticos

Todos os ensaios de aquecimento foram realizados em duplicata. Para a obtenção dos parâmetros cinéticos e estatísticos foi utilizado o software *Statistica 7.0*. Os valores de k foram obtidos através das médias dos dados de $\frac{C}{C_0}$ de cada duplicata. Os critérios estatísticos para validar o modelo foram o coeficiente de determinação (R^2), erro médio (E), χ^2 e erro padrão de médias (S.E.M.), calculados de acordo com as equações 10 a 12.

Os dados de constante cinética foram avaliados com a análise de variância ANOVA com nível de confiança de 95% e teste de Tukey com nível de significância 0,05 para verificar se houve diferença significativa entre as médias. Os dados de cor das amostras coletadas a cada instante (20, 40, 60, 100, 120) foram comparados com os valores do tempo zero através do teste de t-Student para verificar a variância da cor tempo a tempo.

$$E(\%) = \frac{100}{m} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_{exp} - y_{pred}}{y_{exp}} \right| \quad (10)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum (y_{exp} - y_{pred})^2}{(m - p)} \quad (11)$$

$$S.E.M. = \frac{\sum (y_{exp} - y_{pred})^2}{\sqrt{m}} \quad (12)$$

Onde m é o número de dados de cada experimento, y_{exp} e y_{pred} são, respectivamente, os valores experimentais e os preditos pelo modelo, e p é o número de parâmetros (Mercali *et al.*, 2013).

4 Resultados

Para a fabricação de 6494g de suco de beterraba foram utilizados 66 bulbos cujo peso individual médio foi estimado em $170,7 \pm 39,2$ g, totalizando 11779g de beterraba *in natura*. A concentração medida de betaxantinas e betacianinas no suco bruto foi $44,8 \pm 1,9$ mg/100mL e $88 \pm 3,7$ mg/100mL, respectivamente. O pH inicial das amostras foi em média 6,18 e o teor de umidade encontrado foi 90,9% (base úmida). O conteúdo de sólidos totais medido em refratômetro resultou em 8,5°Brix. Esses resultados foram obtidos com o suco *in natura*, não filtrado e precederam seu congelamento.

Uma varredura no espectro UV-visível foi realizada com o suco filtrado e acidificado para, além da literatura, haver embasamento sobre os comprimentos de onda onde existe absorvância em maior magnitude (Figura 4.1).

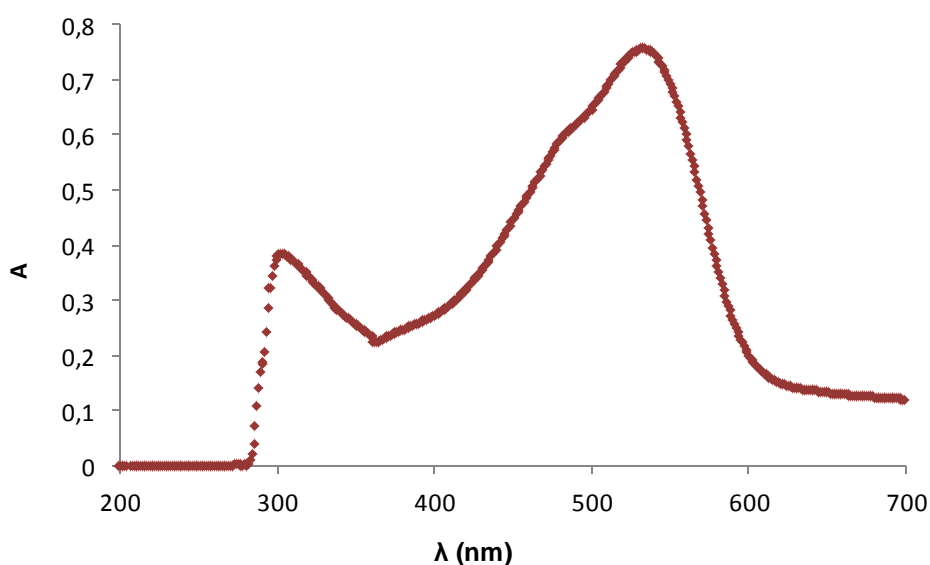


Figura 4.1: Varredura no espectro UV-visível do suco de beterraba ($FD = 100$).

No presente trabalho desejou-se avaliar os efeitos não-térmicos do AO em comparação com o AC. Para tanto, a taxa de aquecimento das amostras nos dois métodos deve ser muito semelhante, conforme demonstrado Figura 4.2. Nos ensaios cuja temperatura de trabalho era 75°C, a diferença entre a média de temperaturas das duplicatas dos dois tipos de aquecimento foi de no máximo 1,4°C. Nos ensaios conduzidos a 85°C, a maior diferença entre as temperaturas médias foi de 2,3°C.

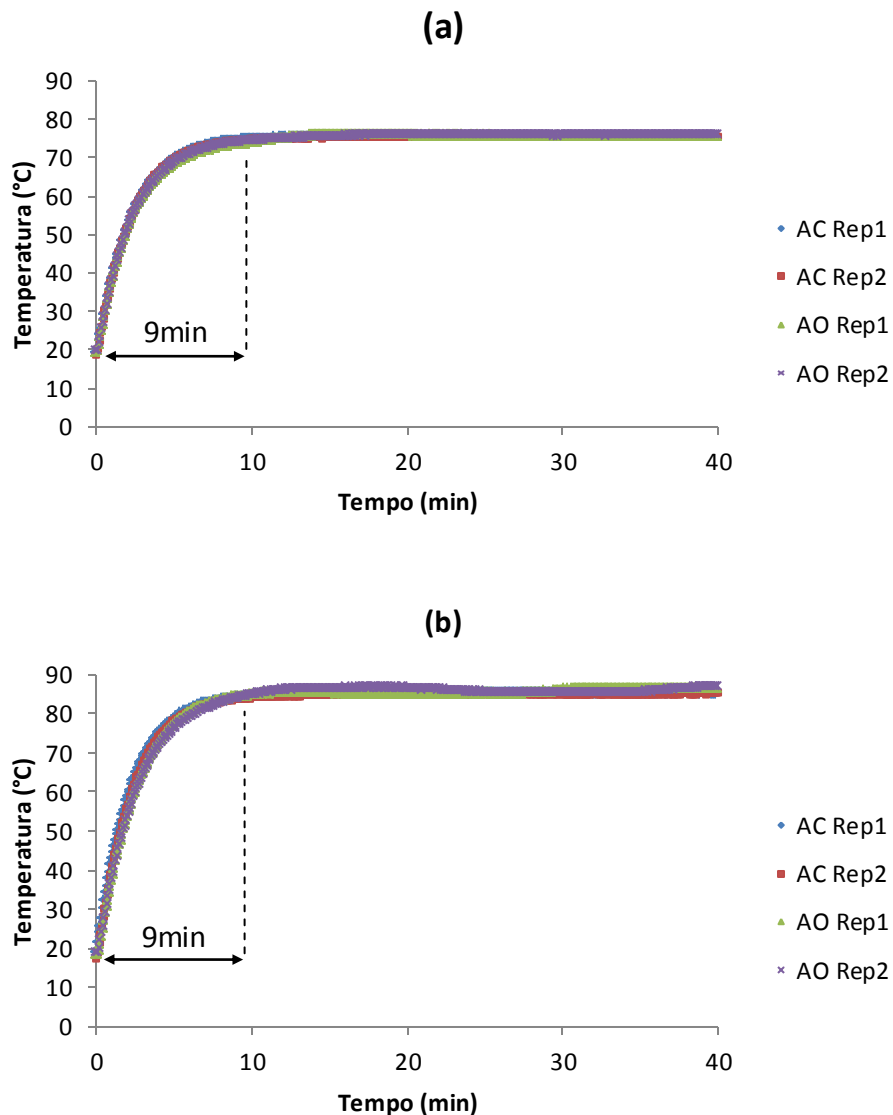


Figura 4.2: Curvas de aquecimento (temperaturas médias das duas repetições) para os aquecimentos conduzidos a 75°C (a) e 85°C (b).

4.1 Degradação de betaxantinas e betacianinas

Quando o suco de beterraba foi aquecido à temperatura de 75°C por 120 minutos, a degradação das betaxantinas foi em média de 26% e de 36% nos aquecimentos convencional e ôhmico, respectivamente. Na temperatura de 85°C durante o mesmo período, a degradação foi, em média, de 30% e de 48% sob AC e AO, respectivamente. Esses resultados estão representados na Figura 4.3 que mostra as concentrações de betaxantinas adimensionalizadas e com seu valor inicial em função do tempo. Conforme pode ser observado, o aquecimento ôhmico causou maior decomposição das betaxantinas no suco de beterraba nas condições de processo avaliadas.

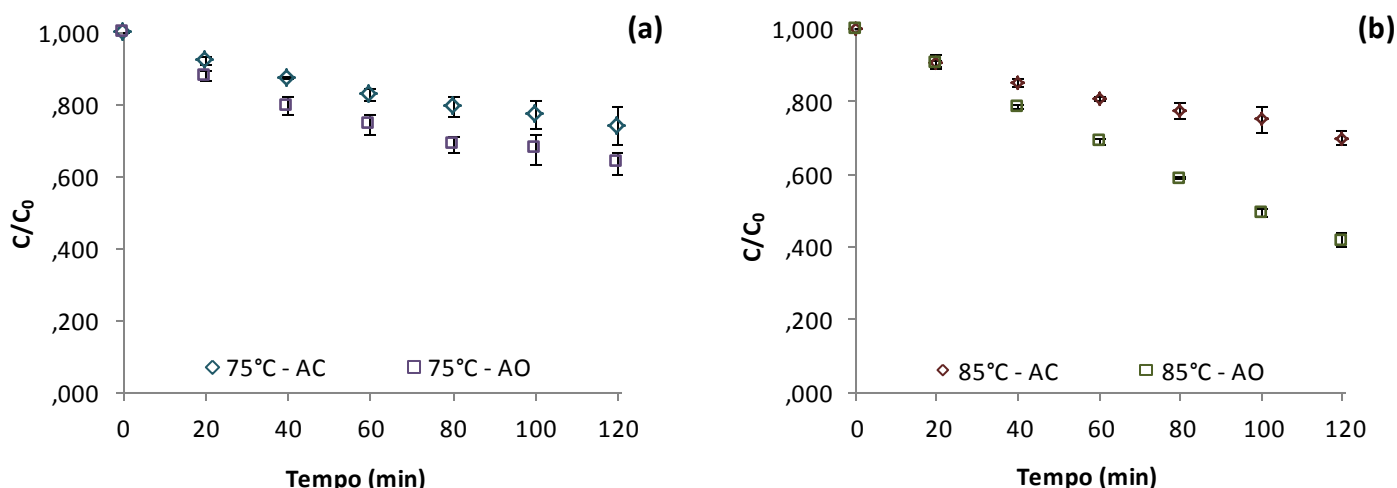


Figura 4.3: Degradação de betaxantinas a 75°C (a) e a 85°C (b) nos aquecimentos convencional (AC) e ôhmico (AO) (médias das repetições ± desvio padrão).

As tabelas 4.1 e 4.2 apresentam os valores dos parâmetros estatísticos utilizados para a análise da adequação do modelo de primeira ordem à cinética real de degradação de betaxantinas. Percebe-se um bom ajuste, já que os erros médios foram inferiores a 3,7%.

Tabela 4.1: Parâmetros estatísticos referentes à modelagem cinética de primeira ordem para degradação de betaxantinas.

Processo	T (°C)	R ²	E (%)	χ ² x 10 ⁴	S.E.M. x 10 ³
AC	75	0,97	1,80	0,33	0,08
AO	75	0,96	2,81	0,47	0,11
AC	85	0,97	2,10	0,50	0,11
AO	85	0,97	3,74	1,12	0,25

Tabela 4.2: Parâmetros cinéticos de degradação de betaxantinas utilizando teste de Tukey (p < 0,05), representação de média ± desvio padrão.

Processo	T (°C)	k (min ⁻¹)	D (min ⁻¹)	t _{1/2} (min ⁻¹)
AC	75	0,0027 ± 0,0005 ^a	856 ± 258 ^a	258 ± 43 ^a
AO	75	0,0043 ± 0,0006 ^a	541 ± 163 ^{a,b}	163 ± 21 ^{a,b}
AC	85	0,0032 ± 0,0003 ^a	729 ± 220 ^a	220 ± 23 ^a
AO	85	0,0067 ± 0,0002 ^b	342 ± 103 ^b	103 ± 3 ^b

Médias com letras diferentes na mesma coluna indicam valores significativamente diferentes (p < 0,05).

Pela análise dos resultados das tabelas, é possível constatar que no aquecimento ôhmico a 85°C, houve uma degradação significativamente maior (p < 0,05) de betaxantinas, já que o valor da constante nessas condições difere dos demais.

Analogamente às betaxantinas, a Figura 4.4 mostra as concentrações de betacianinas adimensionalizadas e com seu valor inicial em função do tempo. Ao analisar os perfis de concentração das betacianinas, por sua vez, evidencia-se que não há grande diferença de degradação média entre os dois tipos de aquecimento. A 75°C, houve 42 e 43% de

degradação média nos aquecimentos convencional e ôhmico, respectivamente. Quando submetidas a 85°C, as amostras degradaram 52% em AC e 58% em AO.

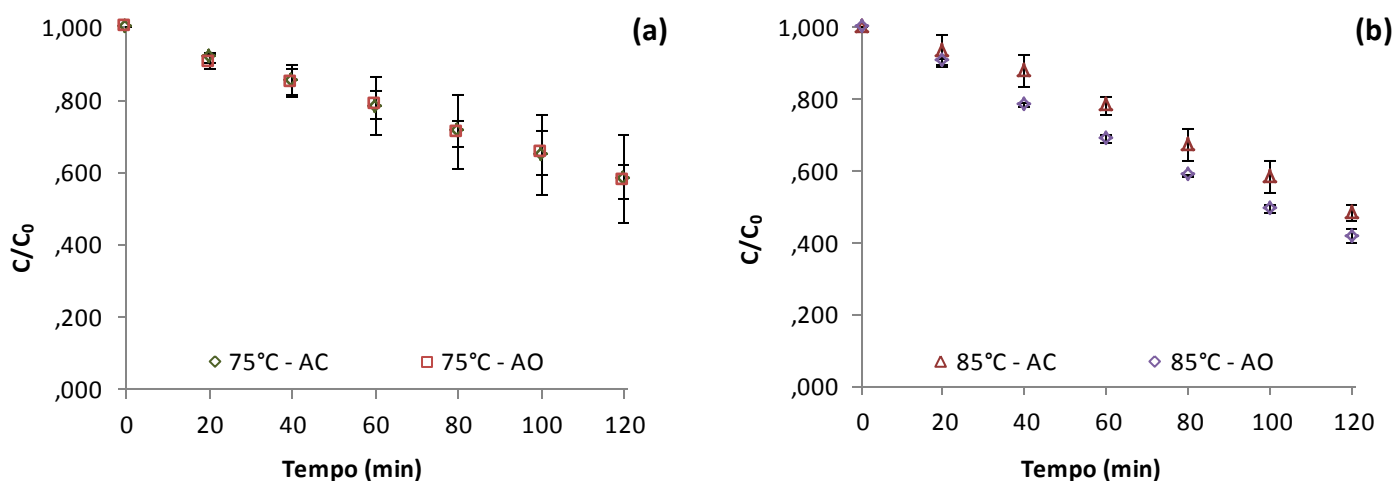


Figura 4.4: Degradação de betacianinas a 75°C (a) e a 85°C (b) nos aquecimentos ôhmico e convencional (médias das repetições \pm desvio padrão).

O desvio padrão da média dos ensaios (até 0,12 em AC e até 0,06 em AO) realizados a 75°C pode ser explicado pela inativação incompleta de enzimas, principalmente da polifenoloxidase, cuja temperatura de desnaturação é 80°C. Há também uma variabilidade intrínseca do experimento, já que são muitos os fatores endógenos e exógenos que interferem na estabilidade dos compostos estudados. Apesar da variância entre os experimentos, quando os dados foram ajustados para a cinética de primeira ordem, apresentaram um ajuste adequado. Os valores dos parâmetros estatísticos estão apresentados na Tabela 4.3 encontrada abaixo:

Tabela 4.3: Parâmetros estatísticos referentes à modelagem cinética de primeira ordem para degradação de betacianinas.

Processo	T (°C)	R^2	E (%)	$\chi^2 \times 10^4$	$S.E.M. \times 10^3$
AC	75	1,00	0,88	4,37	0,20
AO	75	1,00	1,28	4,38	0,34
AC	85	0,97	4,68	5,09	4,11
AO	85	0,99	2,81	6,74	1,08

Nas análises estatísticas observa-se que todos os valores de R^2 encontrados foram superiores a 0,96 e que os parâmetros que relacionam os valores reais com os preditos pelo modelo se mostraram adequados quando comparados com outros estudos (Mercali *et al.* (2013) e Sarkis *et al.* (2013)). A parametrização da cinética de degradação de primeira ordem para betacianinas apresentou coeficientes semelhantes ($p < 0,05$) para os dois aquecimentos em ambas as temperaturas (Tabela 4.4).

Tabela 4.4: Parâmetros de cinética de degradação de betacianinas (média das duas repetições \pm desvio padrão).

Processo	T (°C)	k (min ⁻¹)	D (min ⁻¹)	t _{1/2} (min ⁻¹)
AC	75	0,0044 \pm 0,0017 ^a	457 \pm 216 ^a	171 \pm 65 ^a
AO	75	0,0044 \pm 0,0008 ^a	342 \pm 97 ^a	161 \pm 29 ^a
AC	85	0,0051 \pm 0,0007 ^a	568 \pm 62 ^a	138 \pm 19 ^a
AO	85	0,0067 \pm 0,0002 ^a	534 \pm 10 ^a	103 \pm 3 ^a

Médias com letras diferentes na mesma coluna indicam valores significativamente diferentes ($p < 0,05$).

A acidificação do suco de beterraba em pH 4,5 além de aumentar a estabilidade dos compostos de interesse, inibe a ação enzimática de maneira a reduzir a variabilidade experimental. Assim como esperado, com o aumento da temperatura houve maior degradação tanto de betaxantinas quanto de betacianinas, especialmente no aquecimento ôhmico. Algumas das razões dessa degradação mais acentuada no AO podem ser a eletrólise da água, que aumenta a quantidade de oxigênio no meio e também as reações de hidrólise que fornecem calor ao meio. Essas reações hidrolíticas podem, inclusive, justificar a degradação mais acentuada de betacianinas frente às betaxantinas: diferenças estruturais entre as duas classes podem levar à reatividade preferencial das betacianinas. Sugere-se, ainda, que durante a polarização provocada pelo campo elétrico, as betaxantinas - que possuem polaridade e massa molar menor do que as betacianinas - possam ter mais mobilidade quando submetidas ao aquecimento ôhmico.

O presente trabalho é pioneiro na proposição de parâmetros cinéticos para a degradação de betalaínas no suco de beterraba. Todavia, tem-se conhecimento através da literatura científica - (Mercali *et al.*(2013) e Sarkis *et al.*(2013)) - que as antocianinas, compostos detentores de propriedades corantes similares às das betalaínas, se degradam seguindo o mesmo modelo proposto, além de apresentarem constantes de degradação na mesma ordem de grandeza para a temperatura de 75°C - 0,0061min⁻¹ no AO e 0,0059min⁻¹ em AC- na polpa da acerola (Mercali *et al.*, 2013).

4.2 Análises colorimétricas

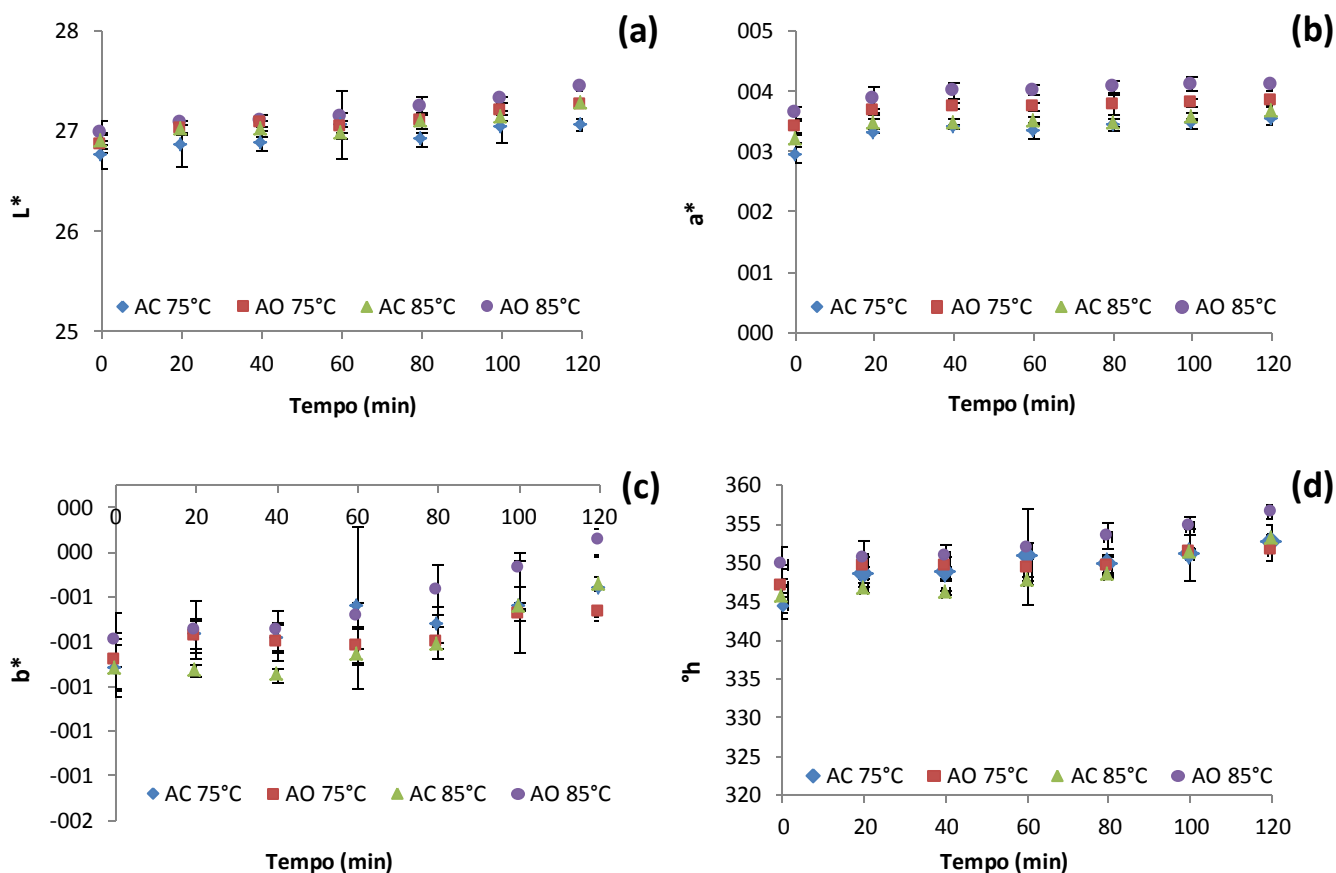
Durante os experimentos de aquecimento há degradação das betalaínas contidas no suco de beterraba, e por consequência, ocorrem mudanças organolépticas no alimento: percebem-se alterações no odor e na cor, tal como o depósito de um material de coloração marrom nas paredes da célula de extração, provavelmente relacionado à formação de polímeros escuros de origem enzimática e não-enzimática (reação de Maillard).

Os parâmetros de cor estimados mostram, através da aplicação dos valores da Tabela 4.5 nos diagramas da Figura 3.5, que a coloração da amostra bruta (não acidificada e não filtrada) encontra-se na região entre azul (270°) e vermelho (0°) e é escura (localização de L^* no hemisfério sul do diagrama).

Tabela 4.5: Parâmetros de cor para o suco *in natura* de beterraba.

L^*	a^*	b^*	h°	C^*
28,3	0,507	-0,61	310	0,793

A variação dos parâmetros de cor durante os experimentos estão representados na Figura 4.5.



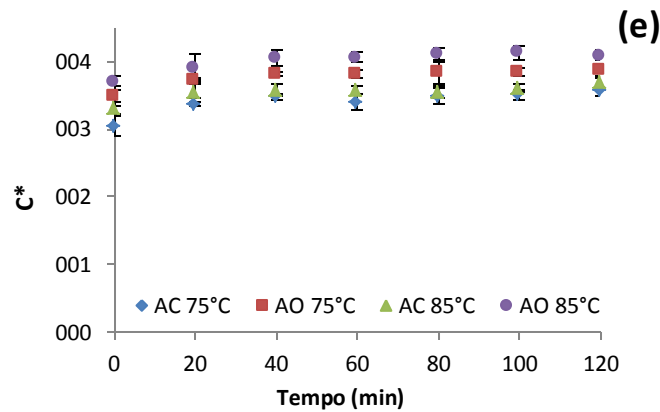


Figura 4.5: Comportamento dos parâmetros de cor no decorrer dos experimentos de aquecimento ôhmico e convencional. Representam a evolução de (a) luminosidade, (b) a^* , (c) b^* , (d) $^{\circ}h$ e (e) C^* .

Nota-se que houve um pequeno acréscimo em todos os parâmetros colorimétricos, principalmente b^* , o que mostra uma tendência do suco de beterraba a adquirir tonalidade marrom quando aquecido por 120 minutos. Tomando como base comparativa um estudo realizado com o suco de caju (Zepka *et al.*, 2009) a 90 °C, onde houve ΔE^* máximo de $6,1 \pm 0,6$, a descoloração do suco de beterraba nos experimentos apresentados é aceitável pela indústria alimentícia, uma vez que todos os valores foram inferiores a 1,0.

Tabela 4.6: Valores médios de variação de cor (ΔE^*) para o suco de beterraba em cada método de aquecimento.

Tempo (min)	AC 75°C	AO 75°C	AC 85°C	AO 85°C
0	-	-	-	-
20	$0,48 \pm 0,11$	$0,45 \pm 0,11$	$0,29 \pm 0,03$	$0,27 \pm 0,05$
40	$0,51 \pm 0,14$	$0,51 \pm 0,14$	$0,31 \pm 0,05$	$0,4 \pm 0,11$
60	$0,69 \pm 0,45$	$0,52 \pm 0,11$	$0,33 \pm 0,08$	$0,44 \pm 0,16$
80	$0,58 \pm 0,18$	$0,52 \pm 0,16$	$0,35 \pm 0,06$	$0,57 \pm 0,08$
100	$0,69 \pm 0,27$	$0,65 \pm 0,11$	$0,51 \pm 0,06$	$0,66 \pm 0,11$
120	$0,78 \pm 0,09$	$0,69 \pm 0,18$	$0,7 \pm 0,09$	$0,78 \pm 0,15$

Para saber se as variações de cor são significativas, foi aplicado o teste de t-Student nos conjuntos de dados de L^* , a^* , b^* , $^{\circ}h$ (ângulo Hue) e C (Croma) dos tempos analisados (20, 40min, ...) comparando-os com os valores dos parâmetros do tempo zero. Houve pequenas variações, não significativas, dos parâmetros de cor: na maioria dos parâmetros houve diferença estatisticamente relevante entre o tempo 120 e o controle (tempo zero). As duas exceções foram os parâmetros a^* e C para o aquecimento ôhmico a 75°C, onde não houve diferença entre nenhum tempo em comparação com a referência.

5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

O presente trabalho teve como objetivo analisar os efeitos não-térmicos do aquecimento ôhmico em comparação com o convencional avaliando a cinética de degradação de betacianinas e betaxantinas no suco de beterraba, bem como a alteração de cor do mesmo.

Baseando-se no perfil de degradação desses compostos nas temperaturas 75°C e 85°C, percebe-se que houve maior degradação com o incremento da temperatura em ambos os métodos de aquecimento. Sendo assim, fica claro que as betalaínas se degradam essencialmente pelo efeito térmico e o maior desvio padrão encontrado nos ensaios a 75°C frente àqueles a 85°C podem ser explicados pela ação de enzimas ainda ativas.

Através dos dados de C/C_0 foi possível propor o modelo de primeira ordem como adequado para descrever a cinética de degradação de betaxantinas e betacianinas. Os parâmetros cinéticos estimados para betaxantinas foram: k entre 0,0027 e 0,0067min⁻¹, valor-D entre 342 e 856min e $t_{1/2}$ de 258 – 103min e nas betacianinas, k entre 0,0044 e 0,0067min⁻¹, valor-D entre 342 e 568min e $t_{1/2}$ de 171 – 103min. Betaxantinas apresentaram degradação média inferior às betacianinas, possivelmente devido a diferenças na estrutura química entre elas, que conduzem a reações diferentes e em proporções desiguais. O fato das constantes cinéticas serem maiores no AO pode ser devido a reações de eletrólise da água e a polarização promovida pela aplicação do campo elétrico.

Afora o estudo da cinética, foi analisada a evolução da coloração do suco durante os tempos de coleta em comparação com o tempo zero (instante em que a amostra atinge a temperatura de trabalho) e foi possível observar que globalmente há pequenas diferenças nos parâmetros de cor ($p < 0,05$) e esses indicam a migração da tonalidade do suco para o marrom. Entretanto, não foi possível estimar a cinética de degradação com esses dados em virtude das variações terem sido mínimas.

Algumas sugestões de trabalhos futuros são a avaliação das enzimas endógenas durante os aquecimentos ôhmico e convencional, para verificação se verdadeiramente são elas as geradoras das variabilidades nos experimentos a temperaturas inferiores a 85°C. Além disso, sugere-se aplicação do aquecimento ôhmico no suco de outros alimentos que contenham betalaínas, tais como a pitaia e o cactus de pera, para fins de comparação das constantes cinéticas de degradação obtidas neste trabalho.

6 Referências

CAI, Y. Z.; SUN, M.; CORKE, H. Characterization and application of betalain pigments from plants of the Amaranthaceae. **Trends in Food Science and Technology**, v. 16, n. 9, p. 370-376, 2005. ISSN 09242244 (ISSN).

FELLOWS, P. J. **Tecnologia do Processamento de Alimentos: Princípios e Prática**: Artmed: 266 p. 2006.

HAMERSKI, L.; REZENDE, M. J. C.; SILVA, B. V. Using colors of nature to satisfy consumer desires: Natural substances as colorants in the food industry. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 3, p. 394-420, 2013. ISSN 19846835 (ISSN).

HERBACH, K. M.; STINTZING, F. C.; CARLE, R. Betalain stability and degradation - Structural and chromatic aspects. **Journal of Food Science**, v. 71, n. 4, p. R41-R50, 2006. ISSN 00221147 (ISSN).

MERCALI, G. D. et al. Degradation kinetics of anthocyanins in acerola pulp: Comparison between ohmic and conventional heat treatment. **Food Chemistry**, v. 136, n. 2, p. 853-857, 2013. ISSN 03088146 (ISSN).

PALANIAPPAN, S.; SASTRY, S. K. **Effects of electroconductive heat treatment and electrical pretreatment on thermal death kinetics of selected microorganisms**. *Biotechnology and Bioengineering*. 39: 225 - 232 p. 1992.

RAMASWAMY, H. S. et al. **Ohmic Heating in Food Processing**: Taylor & Francis Group, LLC 2014.

SARKIS, J. R. **Construção de um Sistema de Aquecimento Ôhmico e sua Aplicação no Tratamento Térmico da Polpa de Mirtilo**. 2011. 132 (Mestrado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

SARKIS, J. R. et al. Effects of ohmic and conventional heating on anthocyanin degradation during the processing of blueberry pulp. **LWT - Food Science and Technology**, v. 51, n. 1, p. 79-85, 2013. ISSN 00236438 (ISSN).

SASTRY, S. K.; BARACH, J. T. Ohmic and inductive heating. **Journal of Food Science**, v. 65, n. 8, p. 42-46, 2000. ISSN 00221147.

STINTZING, F. C.; CARLE, R. **Betalains in Food: Occurrence, Stability, and Postharvest Modifications** Food Colorants: Chemical and Functional Properties: Taylor & Francis Group, LLC 2008.

TIVELLI, S. W. et al. **Beterraba: do plantio à comercialização**. Boletim Técnico IAC, Campinas: Instituto Agrônômico 2011.

WYLIE, L. J. et al. **Beetroot juice and exercise: pharmacodynamic and dose-response relationships.** Journal of Applied Physiology: American Physiological Society 2013.

ZEPKA, L. Q. et al. Thermal Degradation Kinetics of Carotenoids in a Cashew Apple Juice Model and Its Impact on the System Color. **FoodChemistry**, v. 57, p. 7841–7845, 2009. DOI:10.1021/jf900558a.

ZIELNIK, A. Keeping up appearances. **Journal of Architectural Coatings**, 2006.