



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA VITAMINA C EM POLPA
DE ACEROLA VIA AQUECIMENTO ÔHMICO

LIZIANE LAVARDA

Orientador: Prof. Aline Schilling Cassini
Coorientador: Eng^o. Giovana D. Mercali

Porto Alegre, Julho de 2011

AGRADECIMENTOS

À Aline e Giovana pela atenção, apoio e orientação dedicadas durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Débora pelo auxílio na execução da parte experimental.

Aos meus familiares e amigos pelo apoio e paciência.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica.....	2
2.1 Métodos de Conservação.....	2
2.1.1 Pasteurização Convencional	4
2.1.2 Aquecimento ôhmico	5
2.2 Acerola.....	6
2.3 Vitamina C.....	7
2.4 Degradação do Ácido Ascórbico	11
2.5 Modelos Matemáticos da Cinética de Degradação.....	13
3. Materiais e Métodos.....	16
3.1. Matéria-Prima.....	16
3.2. Aquecimento Ôhmico.....	16
3.3 Aquecimento Convencional	19
3.4 Determinação da Concentração da Vitamina C.....	20
3.5 Análise dos dados	21
4. Resultados	22
4.1. Modelo Linear de Cinética de 1ª Ordem	24
4.2. Modelo de Weibull	26
5. Conclusão	30
6. Referências Bibliográficas	31
Anexo I.....	35

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismo de degradação aeróbica do ácido ascórbico.....	8
Figura 2: Aparato experimental de aquecimento ôhmico.	17
Figura 3: Fluxograma esquemático do sistema de aquecimento ôhmico utilizado.....	18
Figura 4: Tela do software para aquisição de dados.	18
Figura 5: Aparato experimental utilizado para o tratamento térmico convencional da polpa de acerola.	20
Figura 6: Concentração de ácido ascórbico em função do tempo de tratamento térmico em diferentes temperaturas para os processos de aquecimento ôhmico e convencional.	22
Figura 7: Curva de aquecimento das polpas pelo aquecimento ôhmico e convencional	23
Figura 8: Degradação de ácido ascórbico em função do tempo de tratamento térmico (modelo de primeira ordem) em diferentes temperaturas para os processos de aquecimento ôhmico e convencional.....	24
Figura 9: Ajuste dos dados pela equação de Arrhenius.	26
Figura 10 : Ajuste dos dados de degradação de ácido ascórbico ao modelo de Weibull.....	27
Figura 11: Ajuste dos dados do modelo de Weibull pela equação de Arrhenius.....	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Coeficientes de ajuste do modelo de cinética de 1ª ordem.....	25
Tabela 2: Coeficientes de ajuste dos modelos de Weibull e de cinética de 1ª ordem. ...	27

LISTA DE SÍMBOLOS

C_0	Concentração inicial de vitamina C em $t = 0$ s (mg/g de polpa)
C	Concentração em “t”
k	Constante de velocidade de reação (min^{-1})
t	Tempo (min)
k_0	Constante de Arrhenius (min^{-1})
E_a	Energia de Ativação (kJ mol^{-1})
R	Constante Universal dos Gases ($8,341 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
T	Temperatura (K)
k	Fator de locação
α	Fator de forma
g	grama
mg	miligrama
min	minuto

Resumo

O tratamento térmico convencional é um dos principais métodos para a conservação dos alimentos, pois inativa e destrói os microrganismos patogênicos e ainda é capaz de manter a maioria das propriedades naturais do alimento. Um dos principais nutrientes que sofrem degradação térmica é o ácido ascórbico, também conhecido como vitamina C, que além de ser um antioxidante para o organismo humano, também atua na prevenção de muitas doenças. As principais fontes de vitamina C encontram-se nas frutas e vegetais, entre elas, podemos citar a acerola, fruta tropical que tem ganhado destaque devido ao seu alto teor de vitamina C (até 5000 miligramas/100 gramas de polpa). Cada vez mais tem-se buscado métodos de conservação que degradem minimamente estes nutrientes; um método que vem ganhando destaque é o tratamento térmico através do aquecimento ôhmico. Este método baseia-se na passagem de uma corrente elétrica alternada através do alimento, gerando calor internamente no produto. Poucos estudos tem sido realizados com o objetivo de determinar a cinética de degradação de nutrientes durante o emprego dessa nova tecnologia. Este trabalho tem o objetivo de determinar a cinética térmica de degradação da vitamina C em polpas de acerola durante o tratamento térmico via aquecimento ôhmico, nas temperaturas de 60 à 80°C, e realizar uma comparação com o método de aquecimento convencional. O teor de vitamina C foi determinado utilizando um método titulométrico recomendado pela AOAC. A cinética de degradação foi ajustada segundo o modelo de cinética de primeira ordem e o modelo empírico de Weibull, que se mostrou mais adequado por apresentar um melhor coeficiente de determinação. Concluiu-se que a vitamina C degrada aproximadamente quatro vezes menos pelo método convencional, fato atribuído principalmente às reações de eletrólise que devem ter ocorrido no aquecimento ôhmico devido ao uso de sensores de temperatura com haste de aço inoxidável. Através da equação de Arrhenius foi possível encontrar a energia de ativação referente à degradação térmica do ácido ascórbico durante o tratamento térmico via aquecimento ôhmico; para o ajuste com o modelo de cinética de primeira ordem encontrou-se uma $E_a = 17,95 \text{ kJ.mol}^{-1}$, enquanto que para o modelo de Weibull foi obtida uma $E_a = 84,19 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

1. Introdução

Os processos de conservação dos alimentos têm o objetivo de oferecer ao consumidor produtos alimentícios de qualidade, que mantenham suas características in natura e, ainda, que sejam livres de microrganismos patogênicos e toxinas.

O tratamento térmico é um dos principais métodos para a conservação dos alimentos, pois além de inativar e destruir os microrganismos patogênicos, ainda é capaz de manter e desenvolver as propriedades sensoriais dos alimentos. Porém, ainda assim, o tratamento térmico convencional é responsável pela degradação de vários nutrientes, entre eles, a vitamina C (ácido ascórbico) por ser muito sensível a variações de temperatura.

A busca contínua por produtos de maior qualidade e que gerem menos degradação dos nutrientes, vem obrigando a indústria de alimentos a buscar tecnologias alternativas para os métodos de tratamento térmico. Uma nova tecnologia que vem sendo desenvolvidas nas últimas décadas é o tratamento térmico pelo aquecimento ôhmico que é um processo baseado na passagem de uma corrente elétrica alternada através do alimento, gerando calor internamente no produto e promovendo, por consequência, um aquecimento mais rápido e homogêneo do produto.

A acerola é uma fruta tropical de alto valor nutritivo, sendo fonte de vitamina C, vitamina A e vitaminas do complexo B, além de fonte de Ferro e Cálcio. O consumo da acerola está em expansão devido ao seu alto teor de ácido ascórbico, podendo alcançar até 5000 miligramas por 100 gramas de polpa. O seu consumo pode ser realizado tanto *in natura* como industrializado, sob a forma de sucos, polpas, geléias, licores, doces e xaropes.

Este trabalho tem o objetivo de determinar a cinética de degradação da vitamina C em polpa de acerola via aquecimento ôhmico e realizar uma comparação com o método de aquecimento convencional. Além disso, objetiva-se avaliar a aplicação do modelo de Weibull para representar o mecanismo de degradação de vitamina C, comparando os resultados obtidos com o modelo mais comumente utilizado, o modelo de cinética de primeira-ordem.

2. Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão abordados os métodos de conservação de alimentos com enfoque nos tratamentos térmicos de pasteurização via aquecimento ôhmico e convencional.

Além disso, será discutida a degradação térmica do ácido ascórbico, mais conhecido como vitamina C, durante seu processamento. Também serão abordados alguns aspectos sobre a vitamina C e acerola, objetos de estudo no presente trabalho.

2.1 Métodos de Conservação

Com o advento da agricultura e pecuária, nossos antepassados, que antes eram nômades, tornaram-se sedentários, já que não precisavam mais se deslocar em busca de alimentos que agora eram garantidos pelas lavouras e pelo gado. Porém, com o crescimento das cidades, o homem foi se distanciando deste mercado produtor, necessitando de formas para armazenar seus alimentos por tempos mais longos e evitar perdas de produtos. Desta forma, desenvolveram-se técnicas para preservar e conservar os alimentos por períodos mais longos, iniciando assim o interesse em relação aos princípios para a conservação de alimentos, os quais foram sendo aprimorados ao longo do tempo.

Dentre os primeiros métodos de conservação que surgiram, e que foram aprimorados de tal forma que são usados até hoje, pode-se citar a aplicação do calor, do frio, a exposição ao sol, o uso de ar quente, a defumação, a salga, o uso do mel, do vinagre e dos bálsamos.

Os processos de preservação de alimentos diferem em função de vários fatores, entre eles, a natureza do próprio alimento, o período de tempo que se deseja conservá-lo, a economia do processo de conservação, os agentes de deterioração envolvidos, a qualidade microbiológica do alimento, entre outros. Os processos empregados para a conservação dos alimentos têm como objetivo oferecer ao consumidor, produtos alimentícios com qualidades nutritivas e sensoriais e, ainda, serem isentos de microrganismos nocivos e suas toxinas.

Os alimentos, para se manterem conservados, devem impedir qualquer alteração devido à atividade microbiana. Portanto, os processos de conservação baseiam-se na eliminação total ou parcial dos agentes que alteram os produtos ou suprimem um ou mais fatores essenciais para o desenvolvimento microbiano, já que isso, só poderá ocorrer em um ambiente nutritivo, com taxa de umidade, oxigênio, temperatura e outras condições favoráveis, conforme o tipo de microrganismo presente. Dentro desses princípios, situam-se os métodos de conservação dos alimentos (Gava, 1984).

Os melhores métodos de conservação são aqueles que conseguem uma conservação satisfatória alterando o mínimo possível as condições naturais do alimento.

O tratamento térmico é um dos métodos mais empregados para o processamento e a conservação de alimentos, pois desenvolve propriedades sensoriais desejáveis nos alimentos e ainda é responsável pela inativação enzimática, pela diminuição da carga microbiana e pela destruição das bactérias patogênicas.

A crescente busca por produtos de maior qualidade vem obrigando a indústria de alimentos a buscar tecnologias alternativas para os métodos de conservação de alimentos convencionais. Esses novos métodos devem primar pela qualidade do produto, assegurando a morte dos microrganismos e evitando, principalmente, a perda de componentes termossensíveis, responsáveis pela qualidade sensorial e nutricional dos produtos (Campos et al., 2003; Costa et al., 1999). Entre as novas tecnologias pode-se citar a de pulsos elétricos de curta duração (PEF – *pulsed electric field*), onde o produto passa por uma câmara com 2 eletrodos que geram pulsos de alta intensidade e curta duração sobre o alimento, a radiação (infravermelho e micro-ondas), técnica em que o alimento é exposto a radiações ionizantes em ambiente controlado, a tecnologia de alta pressão, e o aquecimento ôhmico, que trabalha com a passagem de uma corrente elétrica alternada de baixa frequência pelo alimento, produzindo calor através da geração de energia térmica interna no mesmo (Costa et al., 1999).

Estudos tem demonstrado que a pasteurização convencional requer tempos de aquecimento mais longos do que as tecnologias de aquecimento eletromagnéticas, levando a deterioração da qualidade dos produtos. Por outro lado, o aquecimento eletromagnético (por infravermelho, micro-ondas e aquecimento ôhmico) tem sido usado com sucesso para uma pasteurização eficiente de produtos alimentícios nos últimos anos. Embora a influência da temperatura na cinética de degradação da vitamina

C tenha sido extensivamente estudada e reportada, a influência deste método de processamento em particular ainda não foi muito analisada (Vikram et al., 2005)

O foco do presente trabalho é o estudo do método de aquecimento ôhmico e a comparação deste com um método convencional de aquecimento, a pasteurização por transferência de calor. Em função disso, a seguir explicam-se ambos os processos mais detalhadamente.

2.1.1 Pasteurização Convencional

A pasteurização é um tratamento térmico que elimina os microrganismos termossensíveis existentes no alimento através do emprego de temperaturas que não excedam os 100 °C, podendo este aquecimento ser produzido por vapor, água quente, radiações ionizantes, calor seco, micro-ondas, entre outros.

A pasteurização é empregada quando os tratamentos térmicos com temperaturas mais elevadas podem causar danos nutricionais aos alimentos, para destruir os agentes microbianos com pouca resistência ao calor ou quando apenas se quer eliminar agentes competitivos (como no caso das fermentações ou produção de queijos); é bastante empregada em sucos de frutas, vinhos, cervejas e refrigerantes, pois estes apresentam pH menor que 4,5, situação em que a proliferação de bactérias esporogênicas é imprópria, e estão sujeitos, portanto, apenas ao crescimento de bolores e leveduras, que são destruídos pelas temperaturas de pasteurização.

O tempo e a temperatura empregados na pasteurização dependem da resistência térmica dos microrganismos e enzimas que se deseja inativar, da sensibilidade do próprio alimento ao calor, ou seja, da composição química do alimento, e da vida de prateleira que se deseja para o produto depois da pasteurização.

Bastos et al. (2008) analisaram os parâmetros microbiológicos, físico-químicos e sensoriais antes e após o tratamento térmico por 3 min da polpa de cajá a 85 °C e concluíram ser esta uma técnica eficaz na conservação do produto à temperatura ambiente, por até 4 meses.

Existem, basicamente, dois tipos de pasteurização: a lenta, com baixas temperaturas e tempos longos, denominada LTLT (*low temperature long time*), que é um processo menos utilizado industrialmente, mas adequado quando se pretende

pasteurizar volumes pequenos, e que continua sendo empregada a nível laboratorial e pelos pequenos produtores rurais; e a pasteurização rápida, com o emprego de altas temperaturas e tempos curtos, denominada HTST (*high temperature short time*), onde são necessários apenas alguns segundos para destruir os microrganismos. A pasteurização HTST é o processo mais empregado em indústrias de grande porte, por ser um processo contínuo, rápido e de controle mais eficaz na inativação microbiana. É bastante empregado em indústrias de laticínios, de sucos de frutas e de cervejarias.

2.1.2 Aquecimento ôhmico

A tecnologia de aquecimento ôhmico data do final do século XIX (Fowler, 1882 apud Zell et al., 2011) e a aplicação comercial de maior sucesso tem sido na área de aquecimento de alimentos particulados (Biss et al., 1989, apud Zell et al., 2011).

O aquecimento ôhmico baseia-se na passagem de uma corrente elétrica alternada através de um alimento, por meio de eletrodos com o objetivo de aquecê-lo. O calor é gerado internamente no alimento devido à existência de espécies de eletrólitos, como sais e ácidos, pelos quais a corrente elétrica passa e, conseqüentemente, aumenta a temperatura do alimento (Palaniappan and Sastry, 1991, apud Sarang et al., 2008). A taxa de calor gerada depende da diferença de potencial aplicada e da condutividade elétrica do produto.

Quando a condutividade elétrica de alimentos líquidos com sólidos particulados é similar em ambas as fases, o calor é gerado em taxas comparáveis nas duas fases do produto, diminuindo os gradientes de temperatura e com isso, propiciando um aquecimento mais uniforme. Com isso, pode-se dizer que o aquecimento ôhmico traz grandes benefícios em relação aos métodos convencionais pela possibilidade de aquecimento rápido do interior das partículas, já que a energia elétrica é dissipada diretamente para o interior das mesmas. Por aquecer o alimento de forma rápida e uniforme, esse método pode ser considerado como um processo HTST (*high temperature short time*) (Castro et al., 2004).

Como não há a necessidade de transferência de calor através de interfaces sólido-líquidas, as chances de ocorrerem zonas de sobreaquecimento são reduzidas. Portanto, torna-se desnecessário a aplicação de tempo extra de aquecimento para a penetração de calor até o centro do material, evitando danos mecânicos,

superaquecimento da parte fluida, perdas nutricionais e sensoriais (Palaniappan e Sastry, 1992).

Portanto, o aquecimento ôhmico é uma tecnologia simples e de fácil emprego e ainda apresenta alta eficiência energética, pois converte mais de 90 % de energia elétrica em térmica, não depende da condutividade térmica de materiais e dos coeficientes de transferência de calor e apresenta mínimos riscos de incrustações ou queima do produto, pelo fato de não existirem superfícies quentes (Zareifard et al., 2003; Bansal e Chen, 2006; Fellows, 2006 apud Mercali, 2011). Por outro lado, pode apresentar aquecimento desigual na superfície dos eletrodos, corrosão das superfícies dos mesmos, seguida de contaminação do produto pelos seus metais constituintes (Bansal e Chen, 2006 apud Mercali, 2011).

Um vasto número de aplicações potenciais existem para o aquecimento ôhmico, incluindo o branqueamento, a evaporação, a desidratação, a fermentação, a extração, a esterilização, a pasteurização e aquecimento de alimentos para servir em campos militares ou missões espaciais de longa duração (USA-FDA, 2000 e Sastry et al., 2009, apud Knirch et al., 2010).

Vikram et al. (2005) estudaram a degradação da vitamina C em suco de laranja por diferentes métodos de aquecimento (convencional, ou seja, com uso de um banho quente agitado, infravermelho, micro-ondas e ôhmico) nas temperaturas de 50, 60, 75 e 90 °C e verificaram que o aquecimento ôhmico foi o método que mais reteve vitamina C.

2.2 Acerola

A acerola (*Malpighia emarginata* D.C.), também conhecida por cereja-das-antilhas, é um fruto avermelhado de clima tropical e subtropical originário das ilhas do Caribe, norte da América do Sul e América Central (Manica et al., 2003; Soares Filho e Oliveira, 2003).

É um fruto atrativo pelo seu sabor e valor nutricional agregado, sendo fonte de vitamina C, vitamina A, Ferro, Cálcio e vitaminas do complexo B. Seu consumo está em expansão devido ao seu elevado teor de ácido ascórbico (vitamina C), que pode alcançar até 5000 miligramas por 100 gramas de polpa (EMBRAPA, 2011). Este índice

chega a ser cem vezes superior ao da laranja ou dez vezes ao da goiaba, frutas com alto conteúdo dessa vitamina (EMBRAPA, 2011). Seu consumo pode ser tanto *in natura* como industrializado, sob a forma de sucos, polpas, geléias, licores, doces e xaropes (CEPLAC, 2011).

Os maiores produtores de acerola no Brasil são os estados da região Nordeste, que juntos detém 60% da produção nacional (CEPLAC, 2011). Mesmo sendo uma fruta de cultivo fácil, a acerola, assim como a maioria dos frutos, apresenta um grande problema na fase de comercialização: quando maduros, deterioram-se em poucos dias, limitando sua venda *in natura* à locais próximos da região de cultivo. Devido à perecibilidade da acerola, sua comercialização tem sido feita principalmente como polpa congelada, fruto congelado e suco integral pasteurizado, uma vez que estes processos mantêm as características sensoriais e nutritivas.

Na maioria dos pomares brasileiros, existe uma grande variação genética entre as sementes, ou seja, os frutos acabam tendo coloração, tamanho, concentração de nutrientes e produtividade diferentes. Alguns destes frutos não chegam a apresentar o teor mínimo de vitamina C exigido pelo mercado internacional (1000 mg / 100 g de polpa), inviabilizando sua exportação. Portanto, a ampliação deste mercado, depende do aumento do consumo e da qualidade do produto final.

2.3 Vitamina C

A vitamina C foi isolada em 1928, pelo húngaro Albert Szent-Györgyi e sintetizada pela primeira vez em 1938, quando passou a ser reconhecida oficialmente como ácido ascórbico, por ser eficaz na prevenção e tratamento do escorbuto, doença que é responsável pela fragilidade dos vasos sanguíneos e danos ao tecido conectivo (Meira, 1995, apud Tavares et al., 2000)

O ácido ascórbico é um composto solúvel em água que possui seis carbonos, estruturalmente relacionado com a glicose e outras hexoses, sendo reversivelmente oxidado no organismo em ácido deidroascórbico. É sintetizado por vegetais a partir da glicose e da galactose (Lehninger et al., 1995, apud Tavares et al., 2000). No entanto, os

seres humanos, não possuem a enzima L-gulonolactona oxidase que participa da biossíntese da vitamina C, sendo necessária a sua ingestão diária na dieta alimentar.

Dependendo das condições do meio, dois mecanismos de degradação podem ocorrer: aeróbico e anaeróbico. O mecanismo de degradação anaeróbico é complexo e ainda não é totalmente definido e compreendido. Este tipo de degradação é ainda considerado relativamente insignificante na maioria dos alimentos. Por outro lado, o ácido L-ascórbico pode ser facilmente oxidado a ácido L-desidroascórbico na presença de oxigênio. Sofrendo hidrólise e oxidação, o ácido L-desidroascórbico é transformado em compostos sem atividade fisiológica (Gregory III, 1996, apud Santos, 2008).

Posteriormente o DHA pode ser convertido irreversivelmente em ácido 2, 3 – dicetogulônico (DCG), conforme visualizado na Figura 1. O DHA presente alimentos é de difícil quantificação por causa da instabilidade do composto, sendo normalmente realizada após a sua conversão em AA na presença de agentes redutores (Fontannaz et al., 2006 apud Mercali, 2011).

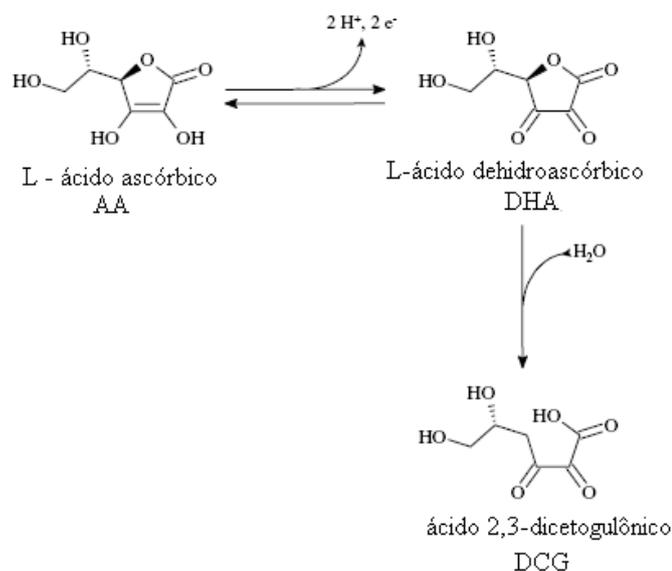


Figura 1: Mecanismo de degradação aeróbica do ácido ascórbico

Segundo Assiry et al. (2003), durante o aquecimento ôhmico outros fatores, além dos parâmetros cinéticos, podem influenciar o mecanismo de degradação da vitamina C, tais como a eletrólise da solução, reações eletrolíticas e reações envolvendo corrosão dos eletrodos. Em uma concentração mais elevada de NaCl, complexos de

citratos e uma perda na capacidade de tamponamento foram notadas, resultando no aumento do pH da amostra, durante a degradação da vitamina C. Estes resultados mostram a importância de utilizar eletrodos fabricados com materiais inertes.

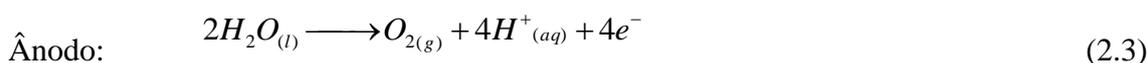
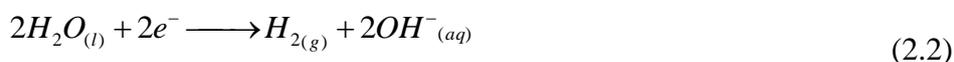
A degradação do ácido ascórbico em condições de aquecimento ôhmico pode ser dividida nos seguintes fenômenos (Assiry et al., 2003):

- a) oxidação química (tanto catalisada ou não) na forma típica de reações de aquecimento;
- b) degradação química pela via anaeróbia;
- c) degradação por reações eletroquímicas no eletrodo.

Os dois primeiros tipos de degradação são normalmente encontrados no processamento de alimentos, mas, na presença de oxigênio, a degradação oxidativa é o mecanismo predominante, demasiadamente superior à taxa de degradação anaeróbia. A presença de íons metálicos catalisa a reação, em particular, os íons Fe^{+3} podem acelerar a reação drasticamente (Assiry et al., 2003).

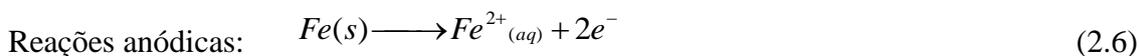
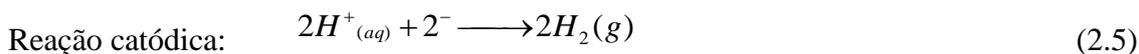
Qualquer taxa de reação diferente entre o aquecimento convencional e o aquecimento ôhmico será provavelmente devido ao terceiro mecanismo de degradação. De acordo com Assiry et al. (2003), dentre as reações que ocorrem nos eletrodos, podem-se citar: (a) a eletrólise da água produzindo hidrogênio no cátodo e oxigênio no ânodo e (b) a corrosão nos eletrodos, tanto por oxidação direta do metal, quanto pela geração eletroquímica de produtos químicos corrosivos. Algumas dessas reações são apresentadas a seguir.

(a) Eletrólise da água:



É importante salientar que no aquecimento ôhmico, a tensão utilizada é alternada, assim, ambos os produtos podem ser liberados em cada eletrodo; o oxigênio molecular gerado por eletrólise da água pode ocasionar oxidação adicional de ácido ascórbico.

(b) Corrosão nos eletrodos, para os eletrodos de aço inoxidável:



Os íons metálicos produzidos pela corrosão dos eletrodos podem migrar para o meio e então ser oxidados, sofrendo outras reações secundárias. Em particular, íons Fe^{2+} e Fe^{3+} presentes na solução servem para catalisar a oxidação do ácido ascórbico. O efeito líquido das reações acima é complexo e depende das interações específicas que são favorecidas nas condições do experimento.

A vitamina C possui diversas funções, entre as principais pode-se citar a de antioxidante, devido a sua capacidade de ceder elétrons, como no caso da regeneração da forma ativa da vitamina E; é necessária para a síntese e manutenção do colágeno e também está envolvida na síntese de importantes neurotransmissores como a norepinefrina obtida a partir da dopamina e a serotonina, obtida pela conversão de triptofano em 5-hidroxitriptofano (Rebouche, 1991; Nagaoka et al., 2007; Kaliora et al., 1996, apud Santos, 2008). Essa vitamina atua na diminuição do risco de doenças cardiovasculares, no tratamento de hipertensão e na redução da incidência de cataratas. Estudos recentes também indicam que a vitamina C pode atuar na prevenção do câncer, pois acredita-se que exista uma relação inversa entre frequência de tumores e consumo de alimentos ricos nesta vitamina. A vitamina C também é recomendada como suplemento alimentar, pois auxilia a absorção de minerais como ferro e zinco.

As principais fontes de vitamina C encontram-se nas frutas e vegetais, destacando-se a laranja, a tangerina, o limão, a acerola, a cereja, o melão e o abacaxi. Entre os vegetais, destacam-se o tomate, a couve, o pimentão e o brócolis (Camargo et al., 1984, apud Tavares et al., 2000).

As frutas e vegetais, em sua maioria, são alimentos perecíveis e de produção sazonal, tornando-se inviável sua disponibilidade durante todo o ano, além de possuírem um tempo de vida útil curto. Devido a estes fatores, é comum sofrerem processamento

industrial para então serem comercializadas sob a forma de sucos ou polpas. No entanto, grandes proporções de vitamina C são perdidas no momento da extração do suco, durante seu processamento e, posteriormente, no seu armazenamento.

2.4 Degradação do Ácido Ascórbico

Os principais fatores que podem afetar a degradação da vitamina C em suco de fruta incluem o tipo de processamento, as condições de estocagem, o tipo de embalagem, a exposição ao oxigênio e à luz, a temperatura, a presença de catalisadores metálicos e enzimas e o pH.

McMinn et al., (1997) estudaram a degradação de vitamina C em amostras de batatas e concluíram que o tempo de processamento, a temperatura e a diluição da amostra empregada são fatores predominantes na degradação do ácido ascórbico. Al-Zubaidy e Khalil (2007) concluíram que o processo de degradação do ácido ascórbico no armazenamento do suco de limão é dominado por uma conjunção de fatores que cresce com o aumento da concentração e da temperatura e que as reações de degradação do ácido ascórbico são frequentemente responsáveis por importantes mudanças de qualidade que ocorrem durante o armazenamento de alimentos, limitando seu tempo de vida útil com a formação de compostos intermediários instáveis, tais como o furfural (composto de cor escura).

A estabilidade da vitamina C aumenta com a diminuição da temperatura e a maior perda se dá durante o aquecimento, embora existam casos de perda durante o congelamento, ou armazenamento de alimentos a baixas temperaturas (Tavares et al., 2000).

Na tecnologia de alimentos, busca-se a maximização da retenção dos nutrientes durante o processamento e o armazenamento dos produtos. O ácido ascórbico é um importante indicador, pois sendo a vitamina mais termolábil, sua presença no alimento indica que, provavelmente, os demais nutrientes também estão sendo preservados (Bender, 1978; Özkan et al., 2004, apud Alves et al., 2010). Por isso, o ácido ascórbico é considerado como indicativo de qualidade dos nutrientes durante o processamento e o armazenamento de alimentos.

Maia (2007) estudou a degradação de vitamina C na polpa de acerola e constatou que mesmo ocorrendo perdas significativas de vitamina C na polpa após seu processamento, o teor de vitamina C ainda era superior ao consumo diário para humanos. Umme et al.(1996) apud Amaro et al.(2002) avaliaram as características físico-químicas do purê de graviola e verificaram que após a pasteurização no intervalo de 50 a 90 °C ocorreram perdas no teor de vitamina C da ordem de 51 a 87 %, respectivamente. Romeu-Nadal et al. (2008) compararam a perda de ácido ascórbico na pasteurização do leite pelos métodos de aquecimento rápido (5 min a 100 °C) e aquecimento lento (30 min à 62,5 °C), verificando que a maior perda se dá pelo aquecimento rápido; os autores também propõem que o ácido ascórbico seria um bom indicador para os níveis de tratamentos térmicos empregados. Al-Zubaidy e Khalil (2007) estudaram a cinética de degradação da vitamina C em suco de limão normal e concentrado durante seu armazenamento por 4 meses nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C e concluíram que taxa de degradação da vitamina C aumenta com a elevação da concentração e da temperatura de estocagem e que a degradação da vitamina C pode ser predita por uma cinética de 1ª ordem. Vieira et al. (2000) estudaram a degradação térmica da vitamina C no néctar de cupuaçu e concluíram que um modelo de cinética de 1ª ordem reversível descreve de forma adequada a degradação térmica da vitamina C. Segundo Alvarado e Viteri (1989) apud Vieira et al.(2000), a degradação da vitamina C em frutas cítricas para um período de tempo mais longo (até 150 min na temperatura de 60 °C) segue uma reação de 1ª ordem.

Vikram et al. (2005) realizaram um estudo comparativo da degradação térmica da vitamina C em suco de laranja entre os métodos de aquecimento de infravermelho, micro-ondas, aquecimento ôhmico e convencional (banho quente com agitação). Esses pesquisadores constataram que a degradação seguiu, em todos os métodos, uma cinética de 1ª ordem, utilizando a equação de Arrhenius para descrever os valores de energia de ativação e constante cinética. Também verificaram que a taxa de degradação varia conforme o método empregado, sendo que o aquecimento ôhmico foi o que menos degradou a vitamina C no suco de laranja, seguido pelos métodos de infravermelho e convencional.

Castro et al. (2004) estudou a cinética de degradação da vitamina C através do aquecimento convencional e ôhmico em polpas de morango e constatou que por ambos os métodos, a degradação seguiu uma cinética de 1ª ordem. Toralles et al. (2008)

estudaram a degradação térmica do ácido ascórbico, pelo método convencional, em purê de pêssego com diferentes concentrações, nas temperaturas de 70 a 90 °C, e verificaram que a cinética de degradação pode ser bem descrita usando modelos de zero e primeira ordem. McMinn e Magee (1997) utilizaram um modelo de cinética de 1ª ordem para descrever a degradação da vitamina C em batatas.

2.5 Modelos Matemáticos da Cinética de Degradação

Tradicionalmente, a cinética de degradação de componentes nutricionais é descrita por uma cinética de ordem zero, ordem um ou de ordem dois (Corradini e Peleg, 2006).

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura utilizou um modelo de cinética de 1ª ordem para descrever a degradação térmica do ácido ascórbico (McMinn e Magee, 1997; Castro et al., 2004; Assiry et al., 2006; Assiry et al., 2003; Lima et al., 1999; Alves et al., 2010), que é representado pela seguinte equação:

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad \text{Equação 1}$$

onde C é a concentração de vitamina C no tempo “t” e k é a constante de velocidade da reação de primeira ordem.

Quando o processamento ocorre de forma isotérmica, as cinéticas de ordem zero, um e dois podem ser facilmente integradas, conforme a Equação 2 para se encontrar a constante de velocidade da reação (k). Para tanto, traça-se um gráfico de $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ pelo tempo, onde a constante da reação é representada pela inclinação da reta.

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = \pm kt \quad \text{Equação 2}$$

onde C_0 é a concentração inicial de vitamina C. Uma vez que os valores de k foram estimados, a equação de Arrhenius (Equação 3) é tradicionalmente empregada para descrever a dependência da temperatura na constante de velocidade e para estimar a energia de ativação (E_a) da reação.

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Equação 3}$$

onde:

k_0 = constante de Arrhenius ou fator de frequência em min^{-1} ;

E_a = energia de ativação expressa em kJ mol^{-1} ;

R = constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$);

T = temperatura em K ;

A energia de ativação é a inclinação da reta obtida traçando-se $\ln(k)$ versus $\frac{1}{T}$, conforme mostra a Equação 4:

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Equação 4}$$

Devido a grande quantidade de trabalhos experimentais que aplicaram este modelo para prever o comportamento da degradação da vitamina C, não há dúvidas quanto a sua validade (K. Yu et al., 2010). No entanto, nos últimos anos, alguns trabalhos tem reportado que o modelo que utiliza a equação de cinética de primeira ordem não é o mais adequado para descrever o comportamento cinético de degradação, pois este leva em consideração que em condições não isotérmicas, a degradação instantânea depende unicamente da temperatura naquele instante, não levando em consideração a história térmica do alimento (Corradini e Peleg, 2006). Portanto, torna-se necessário buscar modelos matemáticos mais robustos que o linear, dado pela equação de cinética de primeira ordem.

Um modelo que tem se mostrado eficaz é o Modelo de Weibull, que é usado para descrever sistemas ou eventos que tenham algum grau de variabilidade. O modelo de Weibull já foi usado para descrever o crescimento microbiano, a inativação microbiana e a degradação de nutrientes e enzimas (Derossi et al., 2010). Segundo Derossi et al (2010), em termos da degradação do ácido ascórbico, este modelo só foi usado para descrever tal comportamento em vegetais congelados (Corradini e Peleg, 2006).

O modelo logístico de Weibull foi usado para descrever o efeito da temperatura na degradação da vitamina C, conforme a Equação 5:

$$\frac{c}{c_0} = \exp(-kt^\alpha) \quad \text{Equação 5}$$

onde k e α são coeficientes dependentes da temperatura. Este modelo é a forma acumulada da função de distribuição de Weibull sendo que α é o fator de forma e k é o fator de locação.

A Equação 5 pode ser expressa como:

$$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -kt^\alpha \quad \text{Equação 6}$$

Se $\alpha = 1$, então a Equação 6 pode ser considerada como uma cinética de 1ª ordem, conforme o modelo de ajuste linear dado pela Equação 2.

3. Materiais e Métodos

O presente trabalho foi desenvolvido no LATEPA (Laboratório de Tecnologia e Processos em Alimentos) situado na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, na cidade de Porto Alegre, estado do Rio Grande do Sul, Brasil.

Este capítulo destina-se a apresentar a metodologia empregada para a determinação da cinética de degradação térmica da vitamina C em diferentes temperaturas, para dois diferentes tipos de tratamento térmico: o aquecimento ôhmico e o aquecimento convencional (por transferência de calor). O aparato experimental, a análise para determinação dos teores de vitamina C e os modelos empregados para a análise dos dados são apresentados a seguir.

3.1. Matéria-Prima

A polpa de acerola utilizada é processada e comercializada pela empresa *Mais Fruta*. Todas as polpas usadas pertencem ao mesmo lote de fabricação, de forma a assegurar a homogeneidade das amostras. As polpas foram armazenadas congeladas e, para a realização dos experimentos, utilizou-se em cada teste 200 g de polpa que foram descongeladas até a temperatura ambiente.

3.2. Aquecimento Ôhmico

Os experimentos para a determinação das curvas de cinética de degradação da vitamina C em polpa de acerola durante o processo via aquecimento ôhmico foram realizados em um aparato experimental construído e validado no LATEPA. O equipamento de aquecimento ôhmico é apresentado na Figura 2.

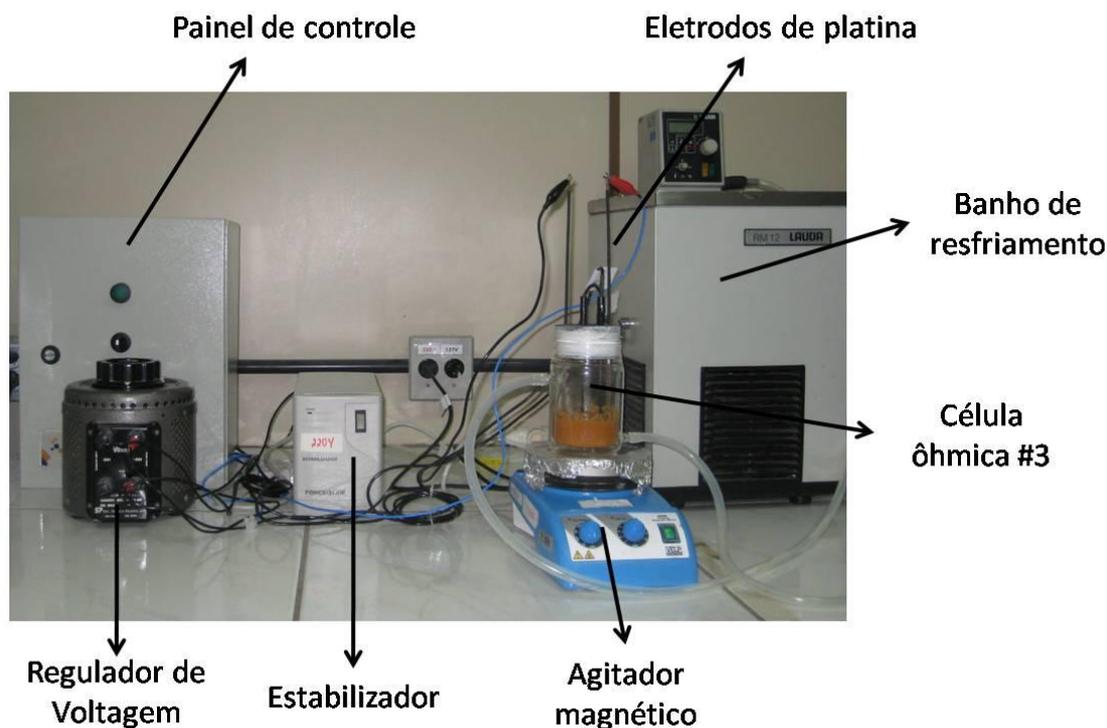


Figura 2: Aparato experimental de aquecimento ôhmico.

O equipamento consiste numa célula ôhmica no formato de um béquer encamisado, com 8 cm de diâmetro e 14 cm de altura, conforme visualizado na Figura 2. A tampa da célula contém entradas para medidores de temperatura e uma abertura central. A célula possui dois eletrodos de platina retangulares de 2 x 3 cm, espaçados por uma distância de 5,6 cm. Para promover a agitação da polpa durante o experimento, a célula foi colocada sob um agitador magnético (Instrulab, modelo ARE, Porto Alegre, Brasil).

Além da célula ôhmica, o equipamento é formado, também, por um sistema para fornecimento de energia e um sistema de aquisição de dados, conforme demonstrado no fluxograma esquemático do processo na Figura 3.

O sistema para fornecimento de energia é composto por um estabilizador (Forceline, modelo EV 1000 T/2-2, Brasil), um variador de tensão de 0 a 220 V (Sociedade Técnica Paulista LTDA, modelo Varivolt, Brasil) e um disjuntor (Siemens, Brasil). O estabilizador foi conectado a rede local, utilizando corrente alternada com frequência de 60 Hz.

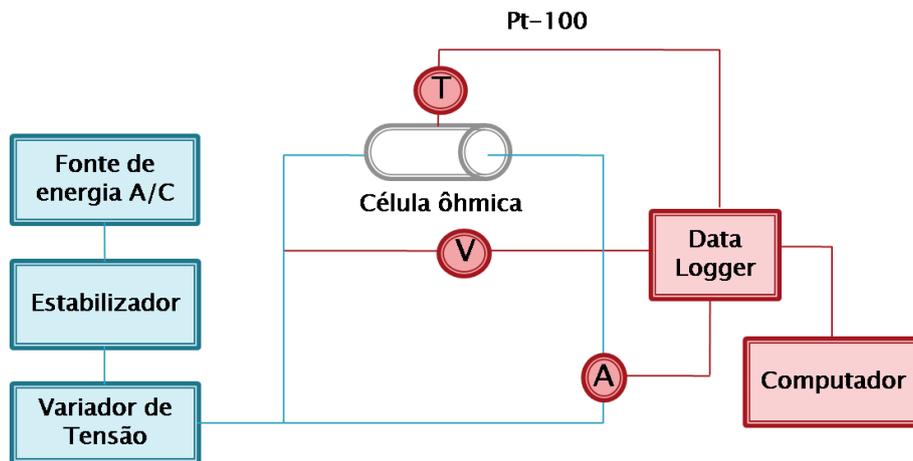


Figura 3: Fluxograma esquemático do sistema de aquecimento ôhmico utilizado.

O sistema de aquisição de dados é responsável pelo monitoramento e registro de dados relativos à corrente elétrica, voltagem e temperatura em função do tempo. Os dados foram coletados em intervalos de 0,6 s, utilizando um módulo de aquisição e registro (Novus, modelo Field logger, Brasil). O programa utilizado para o monitoramento e registro das variáveis está demonstrado na Figura 4.

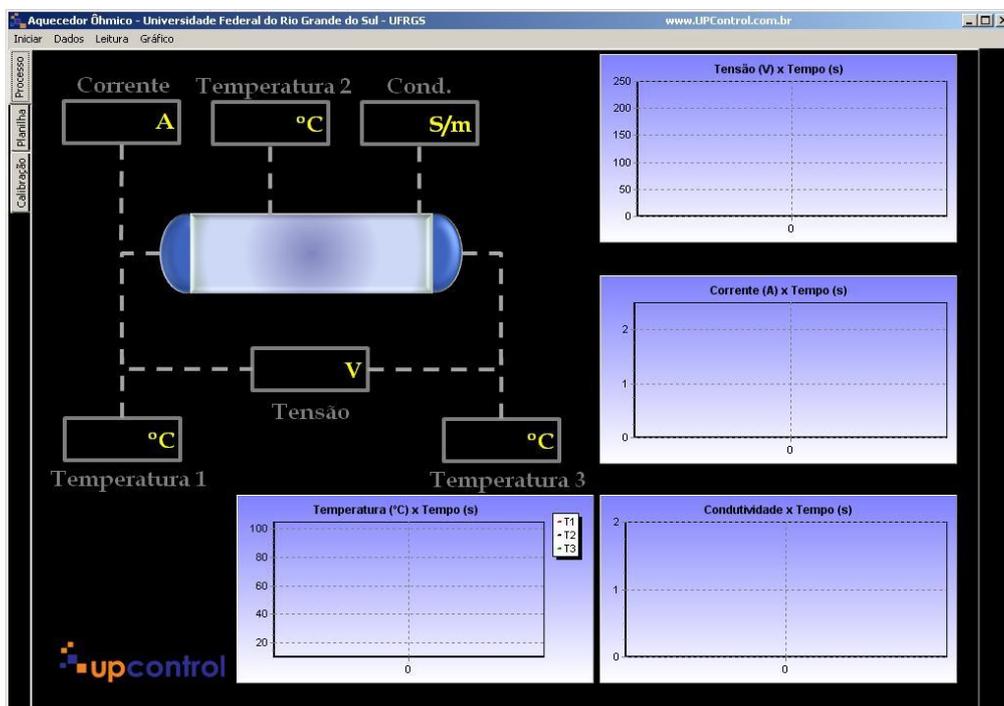


Figura 4: Tela do software para aquisição de dados.

Para monitoramento da temperatura, foram utilizados medidores de temperatura do tipo Pt-100 (Novus, Brasil), com haste de aço inoxidável. Para o monitoramento da

tensão através das amostras, foi utilizado um transdutor de Tensão CA (Yokogawa, modelo 2374A-T13-VRX/AN, Taiwan), cujo sinal de entrada varia de 0 a 300 V. A corrente elétrica foi monitorada através de um transdutor de corrente CA, (Yokogawa, modelo 2374A-T13-ALS/NA, Taiwan) com sinal de entrada de 0 a 5 A.

Foram realizados testes para a obtenção da cinética de degradação da vitamina C na polpa de acerola, nas temperaturas de 60, 65, 70, 75 e 80 °C por um período de 1 hora.

Nos experimentos, considerou-se como tempo $t = 0$ s o instante em que a amostra atingiu a temperatura de teste, não levando em consideração o tempo que a amostra levou para atingir a temperatura indicada (tempo de aquecimento da amostra). Esta temperatura foi mantida através de um variador de tensão manual, exigindo o controle visual constante para evitar uma variação maior que 2 °C.

As amostras (aproximadamente 10g) foram coletadas a cada 10 minutos, sem realizar a interrupção do aquecimento. Isso só foi possível pois a célula ôhmica empregada possui uma abertura central em sua parte superior. Logo após a coleta, as amostras foram armazenadas em banho de gelo, para impedir a degradação da vitamina C até a realização das análises.

3.3 Aquecimento Convencional

Experimentos de pasteurização envolvendo a tecnologia tradicional empregada atualmente também foram realizados para uma posterior comparação com os resultados obtidos pela tecnologia de aquecimento ôhmico. Estes experimentos foram conduzidos em um béquer encamisado que foi mantido sob um agitador magnético (Instrulab, modelo ARE, Porto Alegre, Brasil) para promover agitação do produto durante aquecimento. Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 60 e 80 °C por 1h e 30 min.

Ao béquer encamisado foi conectado um banho termostático para o aquecimento do produto. Na Figura 5 está apresentado o aparato experimental utilizado. O banho de aquecimento (Lauda, modelo T, Alemanha) foi mantido a temperatura constante e próxima à temperatura de pasteurização. Durante a execução do experimento, a

temperatura foi monitorada através de um sistema de aquisição de dados, utilizando um módulo de aquisição e registro (Novus, modelo Field logger, Brasil) e termopares tipo T.

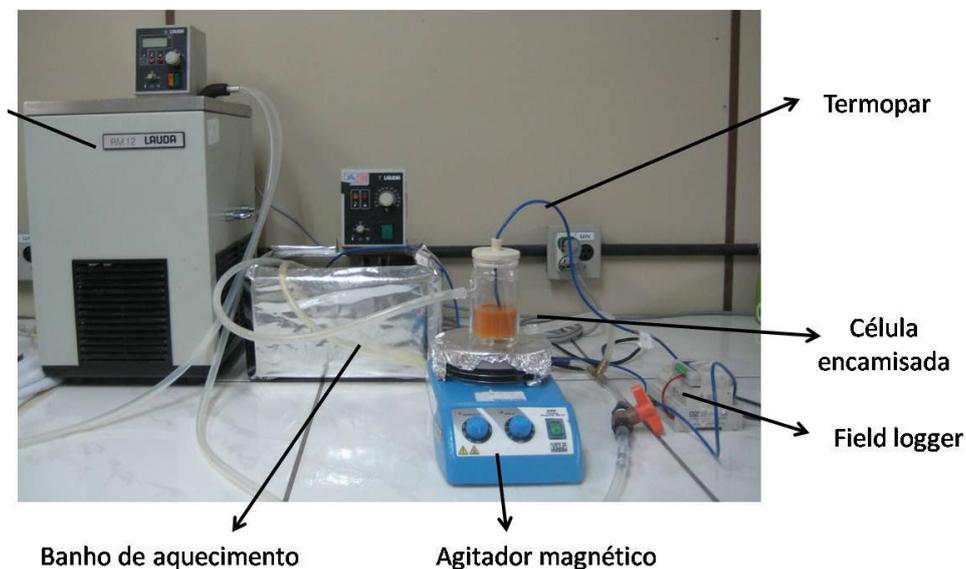


Figura 5: Aparato experimental utilizado para o tratamento térmico convencional da polpa de acerola.

As amostras foram coletadas a cada 15 minutos através de uma abertura central na parte superior do béquer encamisado.

3.4 Determinação da Concentração da Vitamina C

A determinação da concentração de vitamina C existente nas amostras foi realizada segundo o Método oficial da AOAC 967,21 – Método titulométrico 2,6-dicloroindofenol para a determinação de ácido ascórbico em sucos e preparados vitamínicos (AOAC, 1990). A descrição completa do método encontra-se no Anexo 1.

O método utiliza uma solução de ácido metafosfórico ($\text{CH}_3\text{COOH-HPO}_3$) para a extração do ácido ascórbico da amostra. Após a adição da solução de extração, a amostra é centrifugada, por 10 min à 5 °C, para a separação do material particulado da solução. Utilizam-se 0,5 ml desta solução extraída com mais 6,5 ml de solução de ácido metafosfórico. A nova solução é então titulada com uma solução de indofenol, que

inicialmente é reduzida pelo ácido ascórbico, ficando incolor. O excesso de corante não reduzido fica rosa na solução ácida.

3.5 Análise dos dados

Os dados foram ajustados ao modelo linear de primeira ordem e ao modelo de Weibull, que são descritos em detalhes na seção 2.5. Foi utilizado o software *Statistica*, versão 8, para a obtenção dos coeficientes α e k do modelo de Weibull; para os demais cálculos e ajustes foi utilizado o método de mínimos quadrados através do software Microsoft Excel versão 2007. A qualidade dos ajustes dos dados experimentais aos modelos foi avaliada através do coeficiente de determinação (R^2).

4. Resultados

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados referentes à cinética de degradação da vitamina C na polpa de acerola pelos métodos de aquecimento ôhmico e convencional realizados neste estudo.

A degradação da vitamina C em diferentes temperaturas (60 – 80 °C) e métodos (aquecimento ôhmico e convencional) é mostrada na Figura 6.

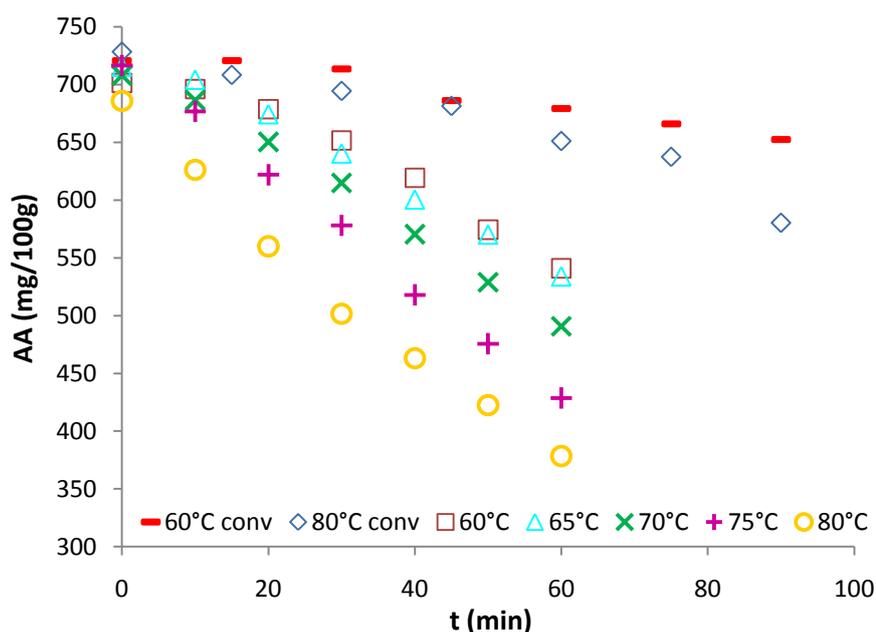


Figura 6: Concentração de ácido ascórbico em função do tempo de tratamento térmico em diferentes temperaturas para os processos de aquecimento ôhmico e convencional.

Como pode ser observado na Figura 6, a escolha do método de aquecimento é uma variável relevante no estudo da degradação térmica da vitamina C, influenciando diretamente no teor de vitamina C degradado. O aquecimento ôhmico degradou aproximadamente 4 vezes mais que o aquecimento convencional nas temperaturas de 60 e 80 °C (para um período de 1 hora à 80 °C a degradação pelo método ôhmico foi de 44% contra 10 % no método convencional). Conforme comentado anteriormente, na degradação da vitamina C em suco de laranja, Vikram et al. (2005) constataram o oposto: o método convencional degradou mais que o ôhmico nas temperaturas de 50, 60, 75 e 80 °C em um período de até 15 minutos.

Pela Figura 6, pode-se constatar também que, para ambos os métodos, a degradação é maior em temperaturas mais elevadas, mostrando a dependência direta da degradação da vitamina C com a temperatura. Para o processo de aquecimento ôhmico, após um período de 1 hora a 80 °C, a degradação foi de 44%, enquanto que a 60 °C a degradação foi inferior a 23 %. No aquecimento convencional, a degradação após um tratamento por 1h e 30 min a 80 °C foi de aproximadamente 20 % enquanto que a 60 °C foi inferior a 10 %.

Especula-se que o resultado obtido de maior degradação durante o aquecimento ôhmico frente ao tratamento convencional possa, em parte, ser atribuído à diferenças de histórias térmicas na fase inicial dos experimentos, ou seja, durante o aquecimento das polpas até que estas atingissem a temperatura de processamento. Em ambos processos, as polpas foram mantidas na temperatura de teste (com uma variação de $\pm 2^\circ\text{C}$) pelo período de tempo especificado, mas a metodologia utilizada não assegura a mesma curva de aquecimento (até a temperatura desejada); a fim de avaliar a curva de aquecimento de ambos os processos, a Figura 7 apresenta a variação da temperatura da polpa em função do tempo. Conforme observado nessa figura, o aquecimento ôhmico aquece mais rapidamente a polpa do que o aquecimento convencional, portanto, deveria degradar menos a vitamina C presente na amostra. Sugere-se, desta forma, o controle deste período inicial em trabalhos futuros.

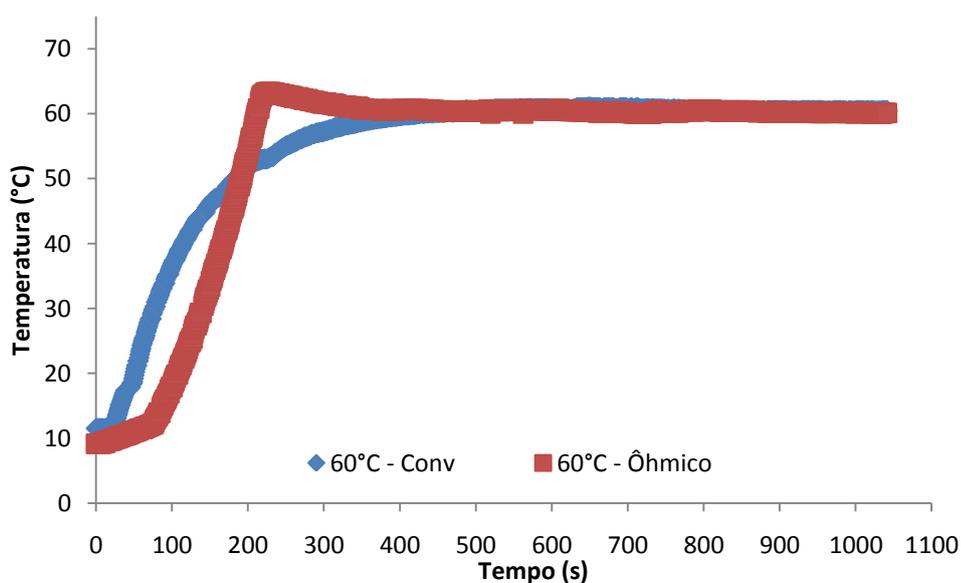


Figura 7: Curva de aquecimento das polpas pelo aquecimento ôhmico e convencional

A razão para tal ocorrência também pode ser atribuída às reações de eletrólise que ocorrem durante o aquecimento ôhmico, conforme citado na seção 2.3. A utilização de sensores de temperatura com haste de aço inoxidável pode ter contribuído para a ocorrência de tais reações. Essas reações liberam no meio, íons que catalisam a reação de degradação aeróbia do ácido ascórbico.

4.1. Modelo Linear de Cinética de 1ª Ordem

As curvas de degradação da vitamina C em função do tempo de processamento foram ajustadas segundo o modelo de cinética de 1ª ordem apresentado na Seção 2.5. Esse ajuste é apresentado na Figura 8.

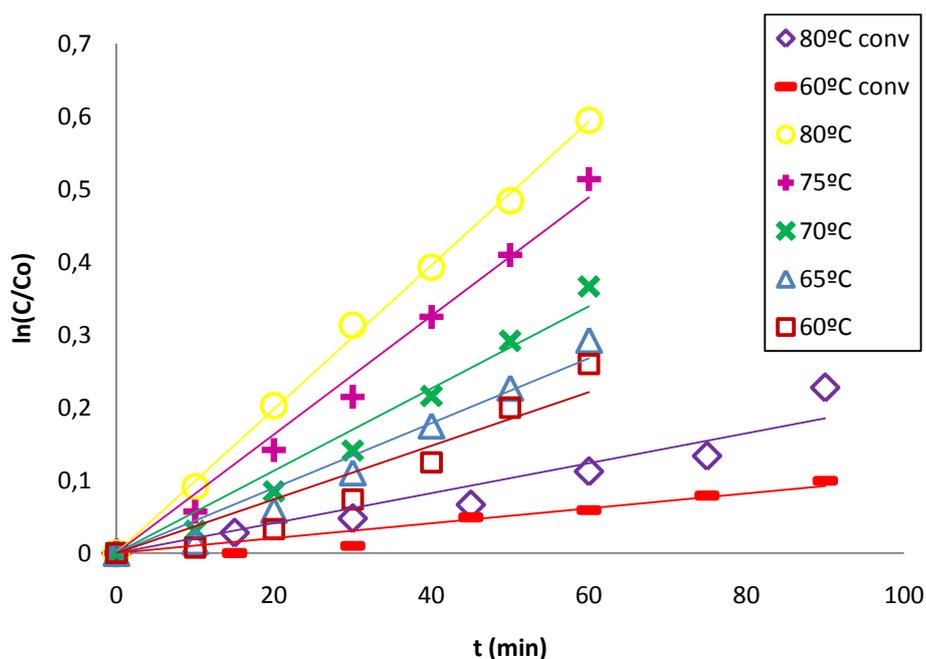


Figura 8: Degradação de ácido ascórbico em função do tempo de tratamento térmico (modelo de primeira ordem) em diferentes temperaturas para os processos de aquecimento ôhmico e convencional.

O ajuste pelo modelo de cinética de 1ª ordem mostrou-se adequado para representar a degradação de vitamina C, principalmente para as temperaturas mais elevadas, visto que os coeficientes de determinação (R^2) foram superiores a 0.89 em todos os experimentos, conforme demonstrado na Tabela 1. Esta tabela apresenta também os coeficientes angulares e lineares obtidos em cada ajuste.

Tabela 1: Coeficientes de ajuste do modelo de cinética de 1ª ordem.

Cinética de 1ª ordem		
	a	R²
80°C conv	0,0017	0,9821
60°C conv	0,0010	0,9230
80°C	0,0099	0,9983
75°C	0,0081	0,9879
70°C	0,0056	0,9711
65°C	0,0045	0,9600
60°C	0,0037	0,8973

A Figura 9 apresenta o ajuste dos dados de aquecimento ôhmico segundo a equação da Arrhenius. Conforme citado anteriormente, através desta equação é possível verificar a dependência da temperatura na constante da reação. O valor de E_a encontrado foi de $17,95 \text{ kJ.mol}^{-1}$, com um coeficiente de determinação de 0,9731. Este valor é similar aos dados encontrados na literatura: Castro et al. (2004) encontraram uma energia de ativação de $21,05 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para a degradação térmica da vitamina C em polpas de morango, nas temperaturas de 60 a 97 °C, através do aquecimento ôhmico; a degradação do ácido ascórbico através do aquecimento ôhmico, como função da temperatura, pH, concentração de NaCl e tipo de eletrodo, foram estudados por Assiry (1996) apud Lima et al (1999) cujo valor de energia de ativação encontrado foi de $29,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para as temperaturas de 40 a 80 °C pelo método de aquecimento ôhmico. Lima et al. (1999), por sua vez, encontrou uma energia de ativação de $52,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para a degradação da vitamina C em sucos de laranja nas temperaturas de 65 a 80 °C pelo aquecimento ôhmico; os pesquisadores acreditam terem obtido um valor superior de E_a devido a quantidade de sal empregada nas amostras. Vikram et al. (2005) encontraram uma energia de ativação de $47,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para a degradação térmica da vitamina C em sucos de laranja através do aquecimento ôhmico nas temperaturas de 50 a 90 °C por até 15 min. Claramente, os valores de literatura para a degradação de ácido ascórbico em produtos alimentares são bastante variados. Esse comportamento deve-se, provavelmente, ao fato de que o mecanismo de degradação da vitamina C difere dependendo da natureza do sistema alimentar ou meio de reação. A degradação pode

ocorrer através de vias aeróbia e/ou anaeróbia, dependendo de uma número de fatores tais como pH, acidez, íons metálicos, luz, umidade, atividade de água, temperatura, presença de aminoácidos, carboidratos, lipídios e enzimas, entre outros (Fenemma, 1996).

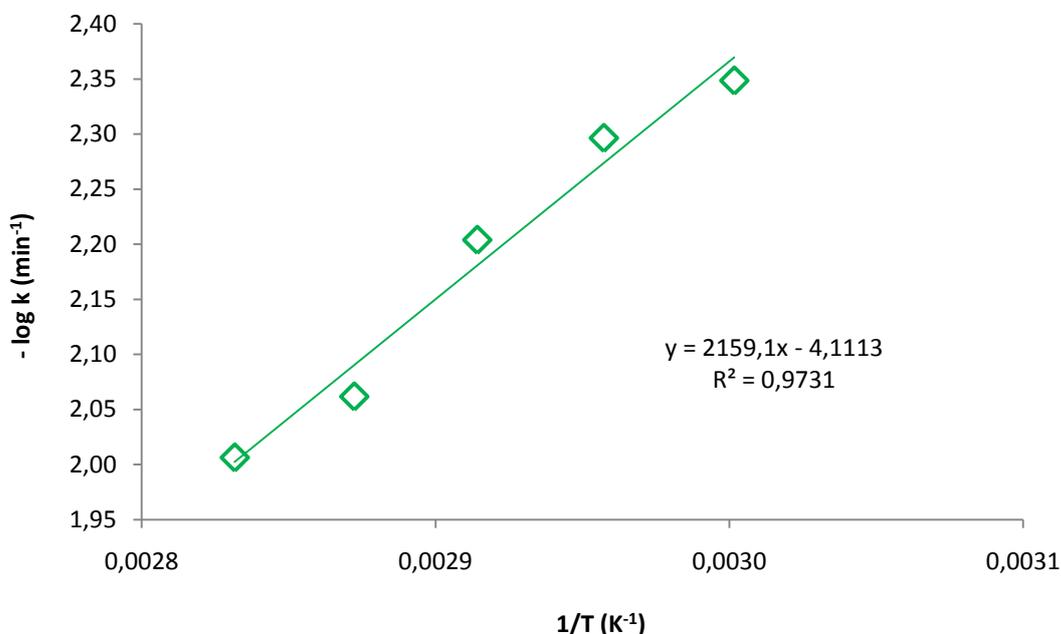


Figura 9: Ajuste dos dados pela equação de Arrhenius.

A fim de refinar um pouco mais o ajuste das curvas de degradação, principalmente para os menores valores de temperatura, testou-se também o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Weibull, apresentado na próxima seção.

4.2. Modelo de Weibull

A Figura 10 apresenta o ajuste pelo modelo de Weibull para os dois métodos de aquecimento ôhmico e aquecimento convencional.

Como pode ser observado na Figura 10, o modelo de Weibull se ajustou muito bem aos dados experimentais obtidos, para toda a faixa de temperatura estudada. Isso também é demonstrado pelos coeficientes de determinação obtidos nestes ajustes, apresentados na Tabela 2; esta tabela apresenta também as constantes do modelo (k e α)

e retoma os resultados obtidos com o ajuste ao modelo cinético de primeira ordem, para fins de comparação.

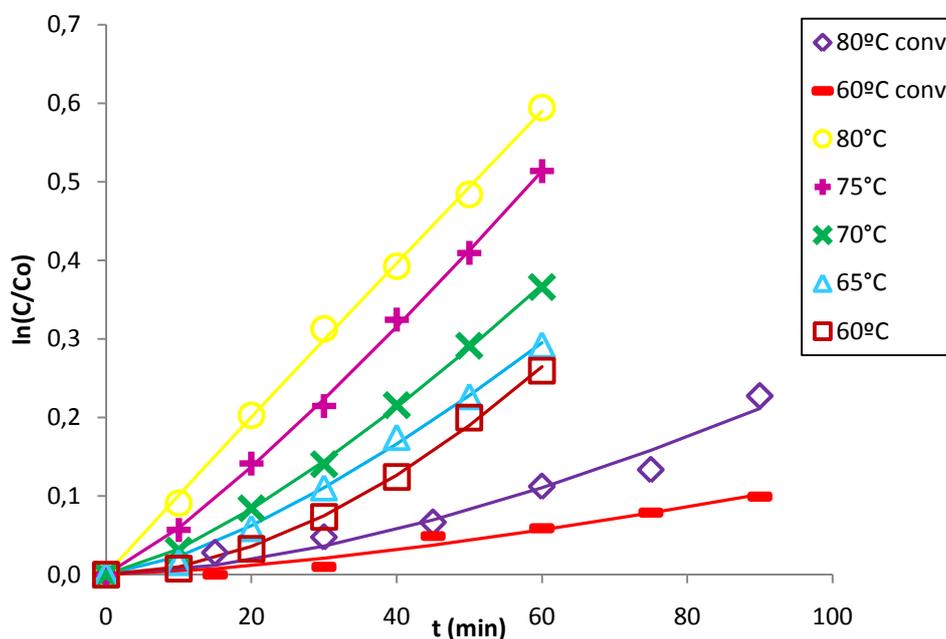


Figura 10 : Ajuste dos dados de degradação de ácido ascórbico ao modelo de Weibull.

Tabela 2: Coeficientes de ajuste dos modelos de Weibull e de cinética de 1ª ordem.

	Weibull			Cinética de 1ª ordem	
	k	α	R ²	k	R ²
80°C conv	0,000158	1,5995	0,9823	0,0017	0,9821
60°C conv	0,000154	1,4444	0,9828	0,0010	0,9230
80°C	0,010577	0,9822	0,9992	0,0099	0,9983
75°C	0,003730	1,2029	0,9995	0,0081	0,9879
70°C	0,001455	1,3518	0,9998	0,0056	0,9711
65°C	0,000897	1,4155	0,9989	0,0045	0,9600
60°C	0,000153	1,8210	0,998	0,0037	0,8973

Ao comparar o ajuste aos dois modelos testados, nota-se que a curva de 80°C pelo aquecimento ôhmico apresentou valores de $\alpha=0,982$, ou seja, muito próximo de $\alpha=1$, que é o caso particular em que o modelo de Weibull é igual ao de uma cinética de

1ª ordem. A curva de 75°C ôhmico apresentou um $\alpha=1,20$, podendo ser comparada com o caso particular de $\alpha=1$ também. A curva de 60 °C ôhmico apresentou comportamento próximo ao de uma cinética de 2ª ordem, com $\alpha=1,82$. Nas demais curvas, todos os valores de b ficaram distantes do caso em que $\alpha=1$, isso mostra que a aplicação do modelo linear de cinética de 1ª ordem não é o mais adequado para descrever as reações de degradação térmica da vitamina C. O modelo de Weibull é mais adequado por levar em consideração a variabilidade de α ao longo do tempo, agindo como um fator de forma.

É possível verificar através da Tabela 2 a dependência de k com a temperatura: quanto maior a temperatura, mais elevados são os valores de k. No ajuste pelo modelo de Weibull percebe-se o oposto para o coeficiente α : quanto maior a temperatura, menor o valor de α , mostrando que a ordem da reação se aproxima de 1 para as temperaturas mais elevadas.

As constantes de reação obtidas pelo ajuste dos dados ao modelo de Weibull também foram utilizadas na equação de Arrhenius. A equação da reta encontra-se na Figura 11 e obteve-se uma $E_a = 84,19 \text{ kJ.mol}^{-1}$. A energia de ativação encontrada foi maior que a obtida pela modelo de cinética de primeira ordem, porém o coeficiente de determinação foi da mesma ordem que o modelo cinético.

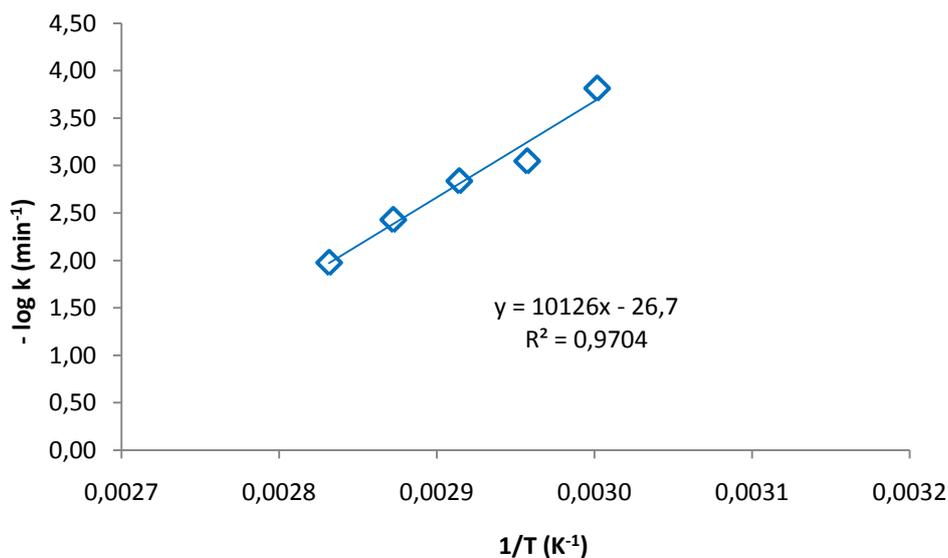


Figura 11: Ajuste dos dados do modelo de Weibull pela equação de Arrhenius.

Os resultados obtidos no presente estudo confirmam a importância da utilização de eletrodos e sensores com revestimentos inertes ou a utilização de altas frequências de corrente elétrica para o controle reações eletroquímicas. Outros estudos envolvendo o processo de aquecimento ôhmico devem ser realizados para se obter uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos na degradação de ácido ascórbico na presença de oxigênio e íons metálicos. Além disso, outros parâmetros devem ser avaliados para comparar ambas as tecnologias de aquecimento. Por exemplo, estudos de inibição da atividade enzimática, a destruição de microorganismos e da degradação de outros compostos importantes (como antocianinas e compostos fenólicos) podem ser realizados para avaliar o potencial do processo de aquecimento ôhmico como uma alternativa no tratamento térmico de alimentos.

5. Conclusão

O presente trabalho estudou a cinética de degradação da vitamina C em polpa de acerola através do aquecimento ôhmico comparando com o aquecimento convencional e analisou os dados através de dois modelos matemáticos: o modelo de Weibull e o modelo de cinética de 1ª ordem, que é o mais utilizado atualmente para descrever as reações de degradação em alimentos.

Através do estudo de degradação cinética ficou claro a dependência da temperatura nas reações de degradação, tornando-se mais evidente em temperaturas mais elevadas. Também foi possível concluir que o método de aquecimento influenciou diretamente no teor de vitamina C degradada.

Verificou-se que a degradação térmica foi maior no tratamento térmico empregando o aquecimento ôhmico. Acredita-se que uma possível causa para este resultado tenham sido as reações de eletrólise que podem ocorrer, devido à presença de sensores de temperatura de ácido inoxidável, já que os eletrodos empregados são de platina. Outra causa que pode ser atribuída é o descontrole durante o aquecimento das polpas até a temperatura de teste desejada e o controle manual do ajuste da voltagem empregada. Segundo dados citados na Seção 4, é sabido que quanto maior a voltagem empregada maior é o chance de ocorrerem reações de eletrólise e de corrosão metálica, que são fatores determinantes no aumento da degradação térmica da vitamina C.

Ao utilizar ambos os modelos matemáticos, verificou-se que a degradação térmica da vitamina C se ajusta melhor ao modelo de Weibull e que para a temperatura de 80°C o modelo de Weibull comportou-se como um caso particular em que o mesmo se iguala ao modelo de cinética de primeira ordem.

Encontrou-se uma energia de ativação de 19,95 kJ mol⁻¹ para o aquecimento ôhmico. Este valor é similar ao encontrado em outras publicações e teve um coeficiente de determinação de 0,973, o que assegura a qualidade do resultado obtido. Utilizando a equação de Arrhenius para os dados do modelo de Weibull, encontrou-se uma $E_a=84,19$ kJmol⁻¹.

6. Referências Bibliográficas

Alves, J.A.; Nassur, R.C.M.R; Pires, C.R.F; Alcântara, E.M.;Giannoni, J.A.; Lima, L.C.O. Cinética de degradação de vitamina c em mangas ‘palmer’ minimamente processadas armazenadas em diferentes temperaturas. *Ciência e Agrotecnologia.*, Lavras, v. 34, n. 3, p. 714-721, 2010.

Al-Zubaidy, M.M.I., Khalil, R.A. Kinetic and prediction studies of ascorbic acid degradation in normal and concentrate local lemon juice during storage. *Food Chemistry*, v.101, p. 254-259, 2007.

Amaro, A.P.; Bonilha, P.R.M.; Monteiro, M. The effect of the thermal treatment on the physicochemical and microbiological characteristics of the passion fruit pulp. *Alimentos e Nutrição – Brazilian Journal of Food and Nutrition*, São Paulo, v.13, p. 151-162, 2002.

Assiry, A.; Sastry, S.K.; Samaranayake, C. Degradation kinetics of ascorbic acid during ohmic heating with stainless steel electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.33, p.187-196, 2003.

Assiry, A.; Sastry, S.K.; Samaranayake, C. Influence of temperature, electrical conductivity, power and pH on ascorbic acid degradation kinetics during ohmic heating using stainless steel electrodes. *Bioelectrochemistry*, v. 68, p.7 – 13, 2006.

AOAC – Association of Official Analytical Chemists. *Official Methods of Analysis: 967,21*, Método titulométrico 2,6-dicloroindofenol , 1990.

Bastos, C.T.R.M.; Ladeira, T.M.S; Rogez, H.; Pena, R.S.. Estudo da eficiência da pasteurização da polpa de perebá (spondias mombin). *Alimentos e Nutrição – Brazilian Journal of Food and Nutrition*, Araraquara, v. 19, n. 2, p. 123-131, 2008.

Campos, F. P.; Dosualdo, G. L.; Cristianini, M. Utilização da Tecnologia de Alta Pressão no Processamento de Alimentos. *Brazilian. Journal of Food Technology*, v.6, p. 351-357, 2003.

Castro, I.; Teixeira, J.A.; Salengke, S.; Sastry, S.K.; Vicente, A.A. Ohmic heating of strawberry products: electrical conductivity measurements and ascorbic acid

degradation kinetics. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, v.5, n.1, p.27-36, 2004.

CEPLAC, Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira. Disponível em: <<http://www.ceplac.gov.br/radar/acerola.htm>>. Acesso em 25 de maio de 2011.

Corradini, M.G.; Peleg, M. Prediction of vitamins loss during non-isothermal heat process and atorage with non-linear kinetic models. *Trends in Food Science & Technology*, v.17, p.24-34, 2006

Costa, M. C.; Deliza, R.; Rosenthal, A. Revisão: tecnologias não convencionais e o impacto no comportamento do consumidor. *B.CEPPA*, Curitiba, v. 17, n. 2, p. 187-210, 1999.

Derossi, A., De Pilli, T.; Fiore, A.G. Vitamin C degradation of strawberry juice under non-isothermal conditions. *Food Science and Technology*, v.43, p.590-595, 2010.

Eison-Perchonok, M.H.; Downest, W. Kinetics of Ascorbic Acid Autoxidation as a Function of Dissolved Oxygen Concentration and Temperature. *Journal of Food Science*, v.47, p.765-767, 1982

Embrapa, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em: <http://www.cnpmf.embrapa.br/index.php?p=pesquisa-culturas_pesquisadas-acerola.php&menu=2>. Acesso em 25 de maio de 2011.

Fennema, O.R. *Food Chemistry*: CRC Press. 1996. 1144 p.

Gava, A.J. *Princípios de Tecnologia de Alimentos*. São Paulo: Nobel. 1984

Knirch, M.C.; Santos, C. A.; Vicente, A. A. M. O. S; Penna, T.C.V. *Ohmic Heating: a review*. *Trends in Food Science & Technology*, v.21, p. 436-441, 2010.

Lima, M.; Heskitt, B.F.; Burianek, L.L.; Nokes, S.E.; Sastry, S.K. Ascorbic acid degradation kinetics during conventional and ohmic heating. *Journal of Food Processing and Preservation*, v.23, n.5, p.421-443, 1999.

Maia, C. A.; Sousa, P. H. M.; Santos, G. M.; Silva, D. S.; Fernandes, A. G.; Prado, G. M. Efeito do processamento sobre componentes do suco de acerola. *Ciência e Tecnologia Alimentos*, Campinas, 27(1): 130-134, 2007.

Manica, I.; Icuma, I.M.; Fioravanço, J.C.; Paiva, J.R.; Paiva, M.C.; Junqueira, N.T.V. *Acerola: Tecnologia de produção, pós-colheita, congelamento, exportação, mercados*. Porto Alegre: Cinco Continentes. 2003. 397 p.

McMeen, W. A. M; Magee, T. R. A. Kinetics of ascorbic acid degradation and Non-enzymic browning in potatoes. *ChemE*, v. 75, part C, 1997.

Mercali, G. D. *Processamento de polpas de acerola via aquecimento ôhmico e tecnologia de separação por membranas*. Tese (doutorado), Porto Alegre, RS, 2011.

Neves, T. M. S. *Caracterização da Microbiota Láctica, Não Láctica e Utilização do Tratamento Ôhmico para Processamento do Queijo de Coalho*. Tese (doutorado), Recife, PE, 2010.

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

Pelacani, V.P.; Vieira, J.A.G. Electrical conductivity of the manga juice. *Alimentos e Nutrição – Brazilian Journal of Food and Nutrition, Araraquara*, v.14, n.1, p. 43-45, 2003.

Romeu-Nadal, M.; Castellote, A.I.; Gayà, A.; López-Sabater, M.C. Effect of pasteurization on ascorbic acid, dehydroascorbic acid, tocopherols and fatty acids in pooled mature human milk. *Food Chemistry*, v.107, p.434-438, 2008.

Santos, P. H. S. *Estudo da cinética de degradação do ácido ascórbico na secagem de abacaxi em atmosfera modificada*. Tese (mestrado), São Paulo, 2008.

Sarang, S.; Sastry, S.K.; Knipe, L. Electrical conductivity of fruits and meats during ohmic heating. *Journal of Food Engineering*, v. 87, p. 351-356, 2008.

Soares Filho, W.S.; Oliveira, J.R.P. Introdução. In: R. Ritzinger, A. K. Kobayashi, *et al* (Ed.). *A cultura da aceroleira*. Cruz das Almas, BA: Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2003.

Toralles, R.P.; Vendruscolo, J.L; Vendruscolo, C.T; Del Pino, F.A.B; Antunes, P.L. Determinação das constantes cinéticas de degradação do ácido ascórbico em purê de

pêssego: efeito da temperatura e concentração. *Ciênc. Tecnol. Alimentos*, Campinas, v.28(1), p.18-23, 2008.

Tavares, J.T.Q.; Silva,C.L.; Carvalho,L.A.; Silva, M.A.; Santos, C.M.G. Estabilidade do Ácido ascórbico em suco de laranja submetido a diferentes tratamentos. *Magistra*, Cruz das Almas-BA, v. 12, n. 1/2, 2000.

Teixeira, M.; Monteiro, M. Degradação da vitamina C em suco de fruta. *Alimentos e Nutrição – Brazilian Journal of Food and Nutrition*, Araraquara, v.17, n.2, p.219-227, 2006.

Vieira, M.C.; Teixeira, A.A.; Silva, C.L.M. Mathematical modeling of the thermal degradation kinetics of vitamin C in cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) nectar. *Journal of Food Engineering*, v.43, p.1-7, 2000.

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

Yu, k.; Wu, Y.; Hu, Z. Modeling thermal degradation of litchi texture: comparison of Well model and conventional methods. *Food Research International*, 2010.

Zell, M., Lyng, J.G., Morgan, D.J., Cronin, D.A.. Minimising heat losses during batch ohmic heating of solid food. *Food and Bioproducts Processing* 89 p. 128–134, 2011.

Anexo I

Método oficial AOAC 967,21 – Método titulométrico 2,6-dicloroindofenol

Ácido ascórbico em sucos e preparados vitamínicos

Nota: aplicável para a determinação de ácido ascórbico reduzido. Não se aplica a produtos coloridos ou na presença de Fe, Sn, Cu, SO₂, sulfito ou tiosulfato.

Princípio: o ácido ascórbico reduz o corante indicador 2,6-dicloroindofenol, deixando a solução incolor. No ponto final, excesso de corante não reduzido fica rosa em solução ácida. A vitamina é extraída e a titulação realizada na presença de CH₃COOH-HPO₃ para manter a acidez adequada para a reação e evitar a auto-oxidação do ácido ascórbico em pH alto.

Reagentes:

Solução de extração: Solução de ácido metafosfórico - ácido acético

- ✓ 15 g de ácido metafosfórico (HPO₃) em 40 mL de CH₃COOH e 200 mL de H₂O
- ✓ Diluir para 500 mL e filtrar através de papel filtro em um recipiente de vidro

HPO₃ lentamente se transforma em H₃PO₄, mas, se armazenados em geladeira, a solução tem validade de 7-10 dias.

Solução padrão de ácido ascórbico 1 mg/mL

- ✓ Pesar 25 mg de ácido ascórbico
- ✓ Transferir para balão de 25 mL.
- ✓ Diluir imediatamente antes da utilização com solução HPO₃ - CH₃COOH.

Solução padrão de indofenol

- ✓ Adicionar 210 mg de NaHCO₃ (bicarbonato de sódio) em 250 mL de H₂O.
- ✓ Dissolver 250 mg de 2,6 – dicloroindofenol (que foi mantido em dessecador sobre cal de soda) na solução anterior.
- ✓ Agitar vigorosamente e quando o corante for dissolvido, completar com água até um volume de 1L.

- ✓ Filtrar através de papel filtro em um recipiente de vidro âmbar.
- ✓ Manter na geladeira e sem contato com luz.

Cálculo do fator F

- ✓ Proceder em triplicata:
 - Adicionar 5 mL de solução HPO₃ - CH₃COOH em um erlenmeyer.
 - Transferir 2 mL de solução padrão de ácido ascórbico para o erlenmeyer.
 - Titular com solução de indofenol a partir de uma bureta de 50 mL até que a coloração rosa persista por mais de 5 s. (cada titulação requer cerca de 15 mL de solução de indofenol e as titulações devem ter precisão de 0,1 mL).
- ✓ Da mesma maneira, titular 3 brancos compostos de 7 mL solução HPO₃ - CH₃COOH mais um volume de água equivalente ao volume de indofenol utilizado nas titulações da solução padrão.
- ✓ Subtrair a média de mL gastos na titulação dos brancos (B) da média de mL gastos na titulação da solução padrão (A) e calcular o fator F, de acordo com a equação abaixo:

$$F = \frac{2}{A - B}$$

O fator F exprime a concentração da solução de indofenol com mg de ácido ascórbico equivalentes a 1 ml de reagente.

Preparo das amostras (soluções teste)

- ✓ Adicionar alíquotas de 10 mL de polpa de fruta em 10 mL de solução de extração. Designar esse volume como volume total V (mL).
- ✓ Misturar e centrifugar a 5°C.

Determinação de AA:

- ✓ Adicionar 6,5 mL de solução de extração em erlenmeyer.
- ✓ Adicionar 0,5 mL de polpa de acerola.
- ✓ Misturar e filtrar através de papel de filtro dobrado.
- ✓ Titular com solução de indofenol a partir de uma bureta de 50 mL até que a coloração rosa persista por mais de 5 s.

$$\text{mg ácido ascórbico/g} = (X - B) \times (F/E) \times (V/Y)$$

onde:

X = média de mL na titulação da solução teste

B = média de mL na titulação do branco

F = mg de ácido ascórbico equivalente a 1.0 mL de solução padrão de indofenol

E = quantidade em g de polpa de fruta (g)

V = volume inicial de solução teste (mL)

Y = volume de solução teste titulada (mL)