



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



# **Avaliação dos efeitos não- térmicos do aquecimento ôhmico sobre a degradação de antocianinas em polpa de jabuticaba**

*Autor: Frederico Schmitz*

*Orientadora: Ligia Damasceno Ferreira Marczak e*

*Giovana Domeneghini Mercali*

*Co-orientadora: Poliana Deyse Gurak*

---

## Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Símbolos	vii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Jabuticaba ( <i>Myrciaria cauliflora</i> )	2
2.1.1 Características nutricionais	2
2.1.2 Motivação para o uso da fruta	3
2.2 Métodos de conservação	4
2.2.1 Pasteurização convencional	5
2.2.2 Aquecimento ôhmico	5
2.3 Antocianinas	7
2.4 Determinação das antocianinas monoméricas – Método do pH diferencial	9
2.5 Degradação de antocianinas	11
3 Materiais e Métodos	13
3.1 Material	13
3.2 Sistema de aquecimento ôhmico	14
3.3 Quantificação de teor de antocianinas	16
3.4 Determinação dos parâmetros cinéticos	16
3.4.1 Determinação da constante cinética (k)	16
3.4.2 Energia de ativação ( $E_a$ )	17
3.4.3 Tempo de redução decimal (Valor-D)	17
3.4.4 Valor-Z	17
3.4.5 Tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ )	17
3.5 Análises Estatísticas	18
4 Resultados	19
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	25
6 Referências	26

## **Agradecimentos**

Às minhas orientadoras, Giovana, Poliana e Lígia por todo apoio e ajuda na elaboração deste trabalho.

À minha família, especialmente aos meus pais, Hilário e Angela, por todo amor e incondicional apoio em todos os momentos.

Aos amigos e colegas, que sempre se fizeram presentes nos momentos difíceis.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela excelente qualidade de ensino.

## Resumo

Na indústria de alimentos, os tratamentos térmicos são os principais métodos empregados na conservação de alimentos. Visando manter as propriedades nutricionais e sensoriais dos alimentos, cada vez mais buscam-se métodos alternativos de conservação que minimizem a exposição do produto ao calor. Um método que vem ganhando destaque é o tratamento térmico através de aquecimento ôhmico, que consiste na passagem de corrente elétrica através do alimento, gerando calor no interior do produto. A jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) é uma das plantas cultivadas no Brasil que apresenta frutos ricos em antocianinas. Antocianinas são compostos bioativos com atividade antioxidante, capazes de atuar na prevenção de inúmeras doenças. Este trabalho tem como objetivo determinar a cinética de degradação de antocianinas em polpa integral de jabuticaba e investigar os efeitos não-térmicos da passagem de corrente elétrica sobre a degradação destas antocianinas. Para tal, processos de aquecimento convencional e ôhmico (com aplicação de 30 V) foram realizados, e a cinética de degradação de antocianinas foi comparada a temperaturas que variam de 60 a 90 °C. O estudo foi realizado em aparato experimental constituído de uma fonte de energia, um sistema de aquisição de dados e uma célula ôhmica. O teor de antocianinas monoméricas foi determinado por espectroscopia de UV-Visível, utilizando o método do pH diferencial. O estudo indicou que o modelo de cinética de primeira ordem foi adequado para descrever a degradação de antocianinas tanto em tratamentos térmicos via aquecimento ôhmico, quanto convencional, para as temperaturas de 70, 80 e 90 °C. Entretanto, para a temperatura de 60 °C não foi observada degradação das antocianinas. As constantes de velocidade obtidas apresentaram valores entre 1,7 e 7,6 x 10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>. Valores-D variaram de 309-1397 e 303-1317 min para aquecimentos ôhmicos e convencionais, respectivamente. Os valores-Z foram de 30,6 °C para aquecimento ôhmico e 31,3 °C para aquecimento convencional. Através da equação de Arrhenius foi possível determinar as energias de ativação referentes à degradação térmica de antocianinas durante os tratamentos térmicos estudados; os valores encontrados foram de 79,57 e 74,74 kJ.mol<sup>-1</sup> para os processos térmicos via aquecimento ôhmico e convencional, respectivamente. Os resultados indicam que o aquecimento ôhmico pode ser aplicado como uma tecnologia emergente para o tratamento térmico de polpa de jabuticaba, embora mais estudos sejam recomendados.

**Palavras-chave:** jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*), tratamento térmico, aquecimento ôhmico, antocianinas, valores-D, valores-Z, energia de ativação.

## Lista de Figuras

Figura 1. Frutos maduros de jabuticaba ( <i>Myrciaria cauliflora</i> ).....	2
Figura 2. Fluxograma esquemático das subdivisões dos compostos fenólicos. Fonte: Liu (2004), adaptado. ....	8
Figura 3. Cátion flavílico. R1 e R2 = -H, -OH ou -CH <sub>3</sub> ; R3 = açúcares; R4 = -H ou açúcares (Fennema, 2010).....	9
Figura 4. Estruturas moleculares encontradas em solução aquosa com diferentes valores de pH. Cátion flavílium (AH <sup>+</sup> ), A) base quinoidal; B) carbinol ou pseudobase; e C) chalcona (Adaptado de LEVI <i>et al.</i> , 2004). ....	10
Figura 5. Frutos maduros de jabuticaba obtidos no comércio local de Porto Alegre.....	13
Figura 6. Fluxograma de obtenção da polpa de jabuticaba. ....	14
Figura 7. Diagrama esquemático do sistema de aquecimento ôhmico (T = sensor de temperatura, VT = medidor de tensão e A = medidor de corrente elétrica). Fonte: Mercali, (2013).....	15
Figura 8. Interface gráfica do software para aquisição de dados. ....	15
Figura 9. Curvas de aquecimento dos tratamentos via aquecimento convencional e ôhmico a 80°C e ôhmico a 80 °C.....	19
Figura 10. Quantificação de antocianinas monoméricas em aquecimento ôhmico a 60 °C .....	20
Figura 11. Degradação de antocianinas em função do tempo para aquecimentos ôhmico (30 V) e convencional nas temperatura de 70 °C (a), 80 °C (b) e 90 °C (c).....	21
Figura 12. Ajuste linear à equação de Arrhenius para aquecimento ôhmico (a) e convencional (b). ....	22

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Valores médios para diferentes componentes encontrados na casca e polpa de frutas de jabuticaba do genótipo Sabará. Fonte: Rufino(2010), Lima (2011) e Dessimoni-Pinto (2011). .....	3
<b>Tabela 2.</b> Quantificação dos principais minerais encontrados em frutas de jabuticaba do genótipo Sabará (adaptado de Lima, 2011). .....	3
<b>Tabela 3.</b> Quantificação das duas principais antocianinas presentes em jabuticaba, em $\text{mg.g}^{-1}$ de massa seca. Fonte: Lima, 2011. ....	9
<b>Tabela 4.</b> Constantes cinéticas de primeira ordem ( $k$ ) e respectivos coeficientes de determinação. ....	22
<b>Tabela 5.</b> Valores-D e Z para aquecimento ôhmico e convencional (70 – 90 °C). ....	23
<b>Tabela 6.</b> Tempos de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) para aquecimentos ôhmico e convencional avaliados à 70, 80 e 90 °C. ....	24

## Lista de Símbolos

$\epsilon$  absorvidade molar ou coeficiente de extinção [L/(mol x cm)]

$\sigma$  condutividade elétrica (S.m<sup>-1</sup>)

A área (m<sup>2</sup>)

C concentrações de antocianina (mg.L<sup>-1</sup>)

D valor-D (min)

$E_a$  energia de ativação (kJ.mol<sup>-1</sup>)

I intensidade de corrente (A)

$k$  constante cinética de primeira ordem (min<sup>-1</sup>)

$K_0$  constante de Arrhenius ou fator de frequência (min<sup>-1</sup>)

$l$  caminho ótico da cubeta (cm)

L comprimento (m)

M massa molar (Kg.mol<sup>-1</sup>) (ou kg.kmol<sup>-1</sup>)

Q taxa de calor gerado (J.s<sup>-1</sup>)

R resistência elétrica ( $\Omega$ )

t tempo (min)

$t_{1/2}$  tempo de meia-vida (min)

T temperatura (K, °C)



## 1 Introdução

Processos de conservação de alimentos têm por objetivo oferecer ao consumidor produtos livres de micro-organismos patogênicos e toxinas, mas que mantenham suas características *in natura* e que possam ser consumidos em longo prazo. Os métodos mais comumente utilizados na indústria de processamento de alimentos envolvem altas temperaturas, utilizando vapor ou água como meios de aquecimento, que, além de inativar enzimas e destruir micro-organismos patogênicos, podem provocar também a degradação indesejada de vitaminas e nutrientes presentes nestes alimentos.

O fruto de jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) é um alimento rico em compostos antociânicos, porém apresenta grande perecibilidade, exigindo métodos de conservação adequados para que possa ser armazenado por períodos de tempo maiores. As antocianinas presentes nestes frutos são substâncias de alto poder antioxidante que previnem inúmeras doenças degenerativas, porém se mostram sensíveis à temperatura, variações de pH e outras propriedades do meio.

Buscando manter a qualidade do produto por períodos maiores, contornando a degradação de nutrientes e demais compostos de interesse, há uma constante busca nas últimas décadas por tecnologias alternativas para os métodos de tratamento térmico convencionais. A tecnologia de aquecimento ôhmico vem chamando a atenção para este fim, pois proporciona um aquecimento uniforme e rápido aos alimentos o que pode resultar em uma maior preservação das propriedades nutricionais e organolépticas no produto final.

No presente trabalho serão avaliados os perfis de degradação de antocianinas monoméricas em polpa de jabuticaba via aquecimento ôhmico em comparação com o método de aquecimento convencional. Além disso, objetiva-se avaliar a aplicação do modelo cinético de primeira ordem para representar o mecanismo de degradação destas antocianinas e, a partir deste, determinar os parâmetros cinéticos envolvidos.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*)

A jabuticabeira é uma árvore nativa do Brasil que dá flores e frutos comestíveis – batizados com o mesmo nome da árvore – diretamente no seu caule e ramos (Figura 1). Esses frutos podem ser consumidos frescos ou utilizados para a fabricação de geleias, licores, vinhos e uma infinidade de outras aplicações. Os frutos apresentam uma espessa casca roxo-escuro que envolve a polpa da fruta esbranquiçada, doce e de sabor ligeiramente ácido.



Figura 1. Frutos maduros de jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*).

Dentre as espécies comerciais mais produzidas no Brasil, destacam-se as espécies *Myrciaria jaboticaba* (Vell) Berg e *Myrciaria cauliflora* (DC) Berg. A cultivar Sabará, da espécie *M. jaboticaba* (Vell.) Berg., é a mais difundida no Brasil, cujos frutos são apropriados tanto para a industrialização como para consumo *in natura* (Donadio, 2000).

Frutos da jabuticaba são altamente perecíveis. O período de comercialização após a colheita é curto devido à rápida alteração da aparência, decorrente da intensa perda de umidade, deterioração e fermentação da polpa; todas essas mudanças podem ser observadas em apenas dois a três dias após a colheita. Desta forma, a aplicação de tecnologias pós-colheita é fundamental para o sucesso comercial de produtos com jabuticabas e muitas tecnologias emergentes vêm sendo amplamente estudadas para melhorar o processamento industrial (Corrêa *et al.*, 2007).

#### 2.1.1 Características nutricionais

A Tabela 1 mostra valores médios para diferentes compostos presentes na casca e polpa da jabuticaba do genótipo Sabará, em base úmida. Pode-se perceber que o constituinte majoritário é a água. Tanto a polpa quanto a casca da fruta apresentam pH ácido, elevada quantidade de ácidos orgânicos (em ordem quantitativa: ácido cítrico > ácido succínico > ácido málico > ácido oxálico > ácido acético) além de apresentarem carboidratos, fibras e compostos fenólicos (Lima *et al.*, 2011a).

**Tabela 1.** Valores médios para diferentes componentes encontrados na casca e polpa de frutas de jabuticaba do genótipo Sabará. Fonte: Rufino(2010), Lima (2011a) e Dessimoni-Pinto (2011).

Constituinte	Casca	Polpa
Umidade (%)	75,80 ± 0,37	88,77 ± 0,13
Massa seca (%)	24,20 ± 0,37	11,23 ± 0,13
Proteínas (%)	1,38 ± 0,13	0,27 ± 0,01
Fibras (%)	8,00 ± 0,41	1,11 ± 0,23
Carboidratos (%)	13,36 ± 0,82	9,66 ± 0,21
Valor energético (kcal)	63,12 ± 2,37	40,09 ± 0,84
Açúcares totais (g/100g matéria seca)	38,93 ± 1,56	75,37 ± 1,00
<b>Principais açúcares</b>	Frutose (g/100g matéria seca)	-
	Glicose (g/100g matéria seca)	-
	Sacarose (g/100g matéria seca)	-
Vitamina C (mg/100 g)	-	238 ± 2,20
Carotenóides totais (mg/100 g)	-	0,32 ± 0,10
ATT - Ácidos totais tituláveis (g ácido cítrico/100g)	0,31 ± 0,06	0,53 ± 0,05
TSS - Sólidos solúveis totais (°Brix)	8,10 ± 0,01	14,17 ± 0,15
pH	3,25 ± 0,01	3,46 ± 0,01
Fenóis (mg ácido gálico/100 g)	1006,44 ± 149,06	45,74 ± 1,50
Flavonóides (mg catequina/100 g)	87,80 ± 13,46	2,96 ± 0,15

A fruta de jabuticaba também apresenta quantidades consideradas de alguns minerais importantes para a saúde humana, como pode ser visto na Tabela 2.

**Tabela 2.** Quantificação dos principais minerais encontrados em frutas de jabuticaba do genótipo Sabará (adaptado de Lima, 2011a).

Minerais (mg/100g matéria seca)	Casca	Polpa	Semente
Cálcio (Ca)	56,67 ± 5,77	53,33 ± 5,77	56,67 ± 5,77
Potássio (K)	1496,67 ± 5,77	1026,67 ± 56,67	930,00 ± 17,32
Magnésio (Mg)	90,00 ± 0,05	73,33 ± 5,77	116,67 ± 5,77
Sódio (Na)	61,10 ± 2,05	62,55 ± 0,16	62,19 ± 2,00
Fósforo (P)	63,33 ± 5,77	56,67 ± 5,77	110,00 ± 5,77

Quando quantifica-se os minerais presentes, destaca-se no fruto um alto teor de potássio, que constitui 5 % do conteúdo total de minerais do corpo e é um eletrólito responsável pela manutenção do equilíbrio hidroeletrólítico e pelo funcionamento cardíaco. Outro mineral encontrado em quantidades significativas é o magnésio, elemento fundamental na formação de dentes e ossos e que ajuda na transmissão de impulsos nervosos (Philippi, 2008). Assim sendo, observa-se que o fruto da jabuticaba apresenta um grande valor nutricional, podendo ser vastamente explorado pela indústria alimentícia.

### 2.1.2 Motivação para o uso da fruta

O Brasil possui um grande número de espécies frutíferas nativas de potencial interesse para o beneficiamento e industrialização. Além disto, o consumo de frutas

tropicais tem aumentando significativamente no mercado interno e internacional devido ao crescente reconhecimento de seus valores nutricionais, sensoriais e terapêuticos. O processamento dessas frutas, muitas vezes, representa uma grande oportunidade para os produtores locais terem acesso a mercados especiais, onde os consumidores buscam frutas de carácter exótico que apresentam compostos capazes de prevenir doenças degenerativas (Alves *et al.*, 2008).

A respeito dos compostos bioativos, na medicina popular, há anos já se conheciam alguns efeitos benéficos à saúde provenientes da jabuticaba. A decocção das cascas era utilizada como um tratamento para hemoptise, tosse, bronquite, asma, diarreia e disenteria, bem como uma lavagem para a inflamação crônica da garganta (Reynertson *et al.*, 2006, Stefanello *et al.*, 2011). Entre as pesquisas recentes realizadas com a jabuticaba, alguns trabalhos demonstram que dois tipos de compostos fenólicos foram isolados a partir de frutos de jabuticaba sem presença de sementes e exibiram atividade anti-radical DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil) e atividade anti-inflamatória contra células cancerosas do cólon e inibição da produção de interleucina IL-8 (Reynertson *et al.*, 2006). O extrato etanólico destas frutas também mostrou efeito inibitório contra *Klebsiella Pneumoniae* (Haminiuk *et al.*, 2011.) - uma espécie de bactéria gram-negativa causadora de infecções hospitalares, principalmente no período pré-natal, enquanto que os extratos de folhas foram eficazes contra várias bactérias orais e espécies de Cândida (Macedo-Costa *et al.*, 2009; Souza-Moreira *et al.*, 2010).

## 2.2 Métodos de conservação

Com o distanciamento entre os grandes centros populacionais e os principais mercados produtores de alimentos, com o passar dos anos tornou-se indispensável a aplicação de tratamentos para que os alimentos pudessem ser armazenados por tempos mais longos e com menos perdas. Desta forma, desenvolveram-se técnicas para preservar e melhor conservar os alimentos, as quais foram sendo aprimoradas ao longo do tempo.

Os primeiros métodos de conservação aplicados aos alimentos foram aprimorados e são usados até hoje. Dentre estes, pode-se citar a aplicação do calor, do frio, a defumação, a aplicação de ácidos e agentes osmóticos como açúcares e sais.

Vários fatores devem ser observados quando se procura aumentar a vida útil do alimento, entre eles: a natureza do alimento, o período de tempo que se deseja conservá-lo, os agentes de deterioração envolvidos e a qualidade microbiológica do alimento. Os processos empregados para conservação dos alimentos têm como objetivo oferecer ao consumidor produtos com qualidades nutritivas e sensoriais – esperando-se, muitas vezes, que estas sejam idênticas ao produto *in natura* – e, ainda, isentos de micro-organismos patogênicos e suas toxinas.

Para manter um alimento conservado deve-se impedir qualquer alteração deste proveniente de atividades microbianas. Assim sendo, os processos de conservação devem basear-se na eliminação total ou parcial dos agentes que alteram os produtos ou devem suprimir fatores essenciais para o desenvolvimento destes (Gava, 1984).

O tratamento térmico, desde os primórdios, é um dos métodos mais empregados para o processamento e conservação de alimentos, pois desenvolve propriedades

sensoriais desejáveis nos alimentos e ainda é responsável pela inativação enzimática, pela diminuição da carga microbiana e pela inativação das bactérias patogênicas.

Estudos têm demonstrado, porém, que a pasteurização convencional requer tempos de aquecimento mais longos do que as tecnologias de aquecimento eletromagnéticas, levando a deterioração da qualidade dos produtos (Palaniappan e Sastry, 1992). Por outro lado, o aquecimento eletromagnético (por infravermelho, micro-ondas ou aquecimento ôhmico) tem sido usado com sucesso para uma eficiente pasteurização dos produtos.

### 2.2.1 *Pasteurização convencional*

A pasteurização é um tratamento térmico que elimina os micro-organismos termosensíveis existentes no alimento através do emprego de temperaturas que não excedam os 100 °C. Este aquecimento pode ser proporcionado por vapor, água quente, radiações ionizantes, calor seco, entre outros.

A pasteurização convencional é bastante empregada para conservação de sucos de frutas, vinhos, cervejas e refrigerantes, pois estes comumente apresentam pH menor do que 4,5, situação em que a proliferação de bactérias esporogênicas é imprópria e cria-se um meio propício para o crescimento de bolores e leveduras.

Os tempos e temperaturas empregados na pasteurização dependem da resistência térmica dos micro-organismos e enzimas que se deseja inativar, da sensibilidade do próprio alimento ao calor (decomposição química do alimento), e da vida de prateleira que se deseja promover ao produto.

Existem, basicamente, dois tipos de pasteurização:

- LTLT (*low temperature, long time*): processo menos utilizado industrialmente, indicado para pequenos volumes. Como o próprio nome sugere, decorre da aplicação de temperaturas brandas (em torno de 62 – 65 °C) por um longo período de tempo.
- HTST (*High temperature, short time*): processo mais empregado em escala industrial, por ser um processo contínuo, rápido e eficaz na inativação microbiana. Decorre da aplicação de temperaturas mais altas, normalmente acima de 70 °C, por períodos curtos de tempo, dificilmente ultrapassando a escala de segundos.

### 2.2.2 *Aquecimento ôhmico*

A preservação de constituintes naturais é um dos maiores desafios enfrentados quando se analisa os problemas acarretados pelas técnicas tradicionais de produção, que geralmente envolvem tratamentos térmicos que reduzem propriedades organolépticas e nutricionais do produto. Uma alternativa que vem se apresentando viável e satisfatória ao longo dos anos para contornar estes problemas é a pasteurização de polpas por aquecimento ôhmico. O processo, por resultar em um rápido aquecimento, pode causar menores danos às substâncias termolábeis, tais como vitamina C, carotenoides e

antocianinas, gerando, por consequência, produtos mais ricos nestes compostos de interesse.

O aquecimento ôhmico começou a ser empregado no século XIX (Fowler, 1882 *apud* Zell *et al.*, 2011) na pasteurização do leite; porém, por limitações técnicas, não obteve muito sucesso na época. Com o decorrer dos anos – com maior vigor a partir da década de 1990 – inúmeros estudos surgiram apontando a técnica como uma moderna alternativa para o tratamento térmico de alimentos, principalmente para o processamento de alimentos líquidos com partículas suspensas e/ou alta viscosidade, os quais apresentam dificuldades de serem tratados pelos métodos tradicionais.

Este método de tratamento térmico também pode ser chamado de aquecimento Joule, aquecimento eletrocondutivo, aquecimento por resistência ou ainda aquecimento térmico direto.

O processo de aquecimento ôhmico consiste na passagem de corrente elétrica alternada através de um alimento. Esta passagem de corrente elétrica por um meio resistivo transforma energia elétrica em térmica, elevando assim a temperatura no interior deste meio (Palaniappan e Sastry, 1992). A principal vantagem do método é a rapidez e uniformidade do aquecimento, traduzindo-se na minimização de perdas de propriedades estruturais, nutricionais e sensoriais.

A uniformidade de aquecimento reduz também possíveis zonas de sobreaquecimento no produto, pois, diferentemente dos métodos convencionais, não é necessária a aplicação de um tempo extra de aquecimento para a penetração do calor até o centro do material. Além disso, no caso de alimentos de elevada viscosidade ou alimentos contendo partículas suspensas, esta tecnologia de aquecimento é interessante uma vez que é possível que as fases líquidas e sólidas tenham a mesma taxa de aquecimento, evitando, assim, o sobreaquecimento das partículas maiores em zonas mais externas.

Palaniappan e Sastry (1992) descreveram resumidamente a formulação matemática para o tratamento térmico de amostras por aquecimento ôhmico. Considerando o alimento como meio que apresenta resistência elétrica, o princípio básico que rege a geração de calor é dado pela Equação 1, apresentada a seguir:

$$Q = I \cdot R^2 \quad (\text{Equação 1})$$

onde  $Q$  é a taxa de calor gerado em Watts,  $I$  é a intensidade da corrente elétrica através da amostra [A] e  $R$  é a resistência elétrica da amostra [ $\Omega$ ].

A resistência elétrica da amostra, por sua vez, é inversamente proporcional a sua condutividade elétrica e pode ser expressa por:

$$R = \frac{L}{A \cdot \sigma} \quad (\text{Equação 2})$$

onde  $L$ , em metros, é o espaçamento entre os eletrodos,  $A$  é a área dos eletrodos (ou da seção transversal da amostra), mensurada em  $m^2$ , e  $\sigma$  é a condutividade elétrica do produto a ser aquecido [ $S \cdot m^{-1}$ ].

Observa-se pelas Equações 1 e 2 que a quantidade de calor gerada está relacionada com a corrente induzida pela fonte de tensão e também com a condutividade elétrica do material. Na prática, a taxa de aquecimento pode ser controlada pelo distanciamento entre os eletrodos e também pela tensão aplicada ao produto, uma vez que esta é proporcional à condutividade elétrica e ao quadrado da força de campo elétrico.

Como todo o processo, o aquecimento ôhmico também possui parâmetros críticos, tais como a condutividade elétrica, a temperatura e a taxa de aquecimento. A condutividade elétrica é dependente de diversos fatores, citando-se a temperatura, os constituintes iônicos, a viscosidade e a microestrutura do material, a força do campo, entre outros (Palaniappan e Sastry, 1992).

O aquecimento ôhmico é uma tecnologia simples, de fácil emprego e que vem mostrando resultados positivos como alternativa para tratamento térmico em alimentos. Além disso, o método apresenta alta eficiência energética, pois converte mais de 90 % de energia elétrica em térmica, não dependendo da condutividade térmica dos materiais nem dos coeficientes convectivos de transferência de calor. Outro ponto positivo é que essa tecnologia apresenta mínimos riscos de incrustações ou queima do produto pelo fato de não existirem superfícies quentes (Bansal e Chen, 2006; Fellows, 2006), o que é de grande significância quando se lida com compostos termolábeis.

As desvantagens do método, por outro lado, é que 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). Para evitar tais problemas, recomenda-se a utilização de eletrodos de titânio revestidos com platina ou rutênio.

O aquecimento ôhmico já vem sendo utilizado em escala industrial nos Estados Unidos e vários países da Europa. Segundo Ruan *et al.* (2001), até o ano de 2001 ao menos dezoito unidades de aquecimento ôhmico foram fornecidas para clientes na Europa, Japão e Estados Unidos, sendo a mais bem sucedido destes sistemas uma unidade japonesa que processa morangos inteiros e outras frutas para fabricação de iogurte. No Brasil, contudo, esse processo ainda não é utilizado provavelmente devido à falta de pesquisa aplicada e conhecimento tecnológico.

### 2.3 Antocianinas

Os compostos fenólicos compreendem um vasto grupo de substâncias orgânicas, que podem ser divididas em cinco grandes grupos: ácidos fenólicos, flavonoides, estibenos, cumarinas e taninos (Liu, 2004). Um exemplo esquemático desta divisão dos fenólicos é apresentado na Figura 2. Segundo Salgado (2003), dentre os compostos fenólicos os flavonoides são os que possuem maior potencial antioxidante, e é neste subgrupo que estão contidas as antocianinas.

As antocianinas (do grego *anthos* = flor e *kianos* = azul) são os constituintes mais abundantes dos flavonoides presentes em frutas e vegetais. Estes compostos fenólicos são pigmentos importantes na qualidade de alimentos pela sua contribuição na cor e aparência destes. São responsáveis pela coloração laranja, vermelha, azul e roxa de

frutas, folhas, vegetais e grãos, apresentando-se em grande abundância em frutas como amoras, groselhas-negras, jambolão e jabuticabas (Kähkönen, Hopia e Heinonen, 2001).

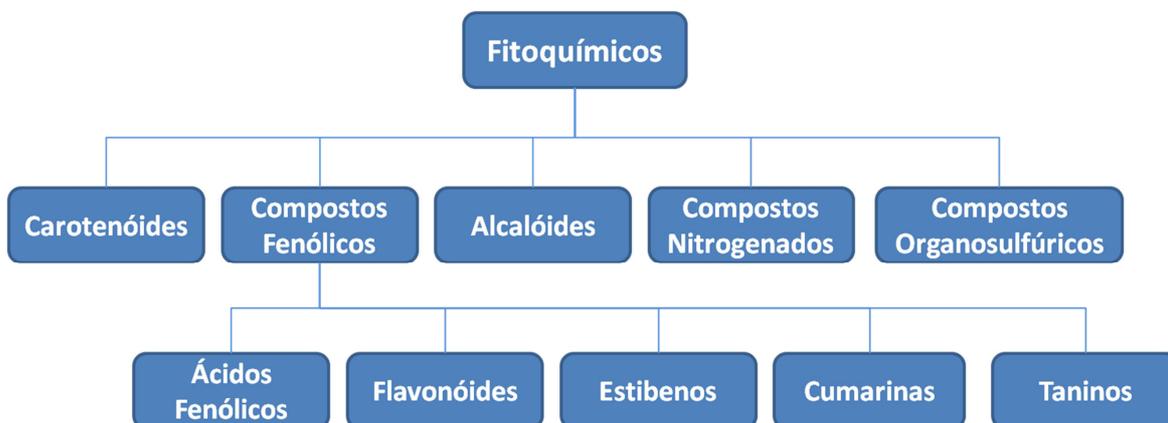


Figura 2. Fluxograma esquemático das subdivisões dos compostos fenólicos. Fonte: Liu (2004), adaptado.

Evidências científicas mostram que a ingestão de antocianinas na dieta humana pode ajudar a prevenir doenças degenerativas, reduzir riscos de doenças cardiovasculares, artrites, câncer e diabetes, devido à atividade antioxidante e anti-inflamatória (Prior e Wu, 2006). Além disso, dietas suplementadas com extratos antociânicos são capazes de prevenir problemas relacionados à doenças neurodegenerativas, como o Mal de Alzheimer, Mal de Parkinson e esclerose letal (Ramirez *et al.*, 2005).

A Figura 3 apresenta a estrutura básica de uma molécula de antocianina, o 2-fenilbenzopirílio do sal flavílico. As antocianinas pertencem ao grupo dos flavonoides devido à sua característica de esqueleto carbônico, sendo sua estrutura composta por dois anéis aromáticos ligados por três carbonos,  $C_6C_3C_6$  (Bravo, 1998). A estrutura básica, sem substituições nos radicais 3 e 4, é chamada antocianidina. As antocianinas são provenientes das ligações mono diglicosídicas das antocianidinas.

A diferenciação entre as antocianinas se dá pelo número de hidroxilas ou metoxilas presentes, no tipo, número e lugares onde estão ligados os açúcares e, ainda, nos tipos e números de ácidos alifáticos ou aromáticos que podem estar ligados aos açúcares da molécula (Kowalczyk *et al.*, 2003; Fennema, 2010). Glicose, xilose, galactose, arabinose e frutose são os açúcares mais comumente ligados a esses compostos. A cianidina-3-o-glicosídeo, delphinidina-3-o-glicosídeo, malvidina-3-o-glicosídeo, pelargonidina-3-o-glicosídeo e petunidina-3-o-glicosídeo são as principais antocianinas presentes em frutas e vegetais (Fennema, 2010).

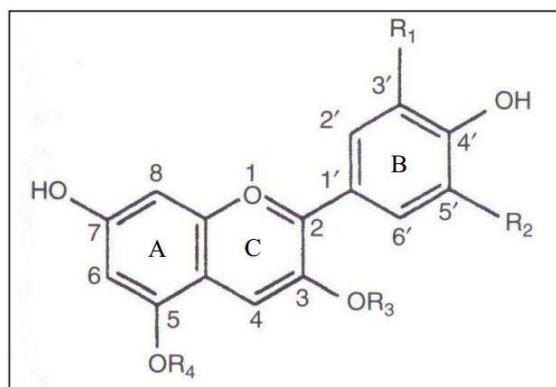


Figura 3. Cátion flavílico. R1 e R2 = -H, -OH ou -CH<sub>3</sub>; R3 = açúcares; R4 = -H ou açúcares (Fennema, 2010).

Lima *et al.* (2011b) avaliou as quantidades de antocianinas cianidina-3-glicosídeo e delphinidina-3-glicosídeo presentes na casca e polpa de jabuticaba dos genótipos Paulista e Sabará, conforme resultados apresentados na Tabela 3. Esta quantificação mostrou que a cianidina-3-glicosídeo é a antocianina que aparece em maior quantidade na jabuticaba, predominantemente – e quase que exclusivamente - na casca desta fruta. Espera-se, portanto, que frutas com uma maior razão área/volume tenham maior teor de antocianinas devido ao fato das mesmas se concentrarem predominantemente na casca do fruto (Prior *et al.*, 1998).

**Tabela 3.** Quantificação das duas principais antocianinas presentes em jabuticaba, em mg.g<sup>-1</sup> de massa seca. Fonte: Lima, 2011b.

Genótipo	Fração	Cianidina-3-glicosídeo	Delfinidina-3-glicosídeo
Paulista	Casca	25,82 ± 1,14	3,09 ± 0,29
	Polpa	0,18 ± 0,04	-
Sabará	Casca	25,98 ± 2,78	2,71 ± 0,29
	Polpa	0,07 ± 0,00	-

Conforme pode ser observado na Figura 3, a cianidina-3-glicosídeo, caracteriza-se por apresentar na posição R1 uma molécula de hidroxila, nas posições R2 e R4 moléculas de hidrogênio e na posição R3 uma molécula de açúcar glicosídeo.

A estabilidade das antocianinas é afetada por vários fatores como pH, temperatura de armazenagem, estrutura química, concentração, luz, oxigênio, solventes, a presença de proteínas, enzimas, íons metálicos e flavonoides. O tratamento térmico é um dos principais métodos - se não o principal – para preservar e prolongar a vida útil de alimentos oriundos da indústria e é também um dos fatores mais importantes que afetam a estabilidade das antocianinas (Skrede *et al.*, 2000).

#### 2.4 Determinação das antocianinas monoméricas – Método do pH diferencial

As antocianinas podem apresentar diferentes formas estruturais, as quais podem assumir diferentes colorações. Essas formas podem sofrer interferências de diversos fatores, destacando-se entre estes a temperatura, o valor do pH e possíveis ligações com

outras substâncias químicas. O pH é o fator que mais influencia na coloração das antocianinas, visto que, em função de sua acidez ou alcalinidade, estas podem apresentar diferentes estruturas (Lee *et al.*, 2005). O método do pH diferencial é um modo rápido e simples de determinar a quantidade de antocianinas através de análise em espectrofotômetro, baseado nas transformações estruturais reversíveis sofridas pelas antocianinas devido às mudanças no pH do meio.

Os três equilíbrios principais resultantes da elevação do pH de uma solução ácida contendo uma antocianina são apresentados na Figura 4. Na primeira reação, ocorre o equilíbrio ácido-base de protonação do cátion flavílium, muito rápido. Em seguida, forma-se também através de um equilíbrio rápido um carbinol pseudobase. Finalmente, estabelece-se lentamente um equilíbrio tautomérico, com formação de uma pseudobase chalcona, incolor (Levi *et al.*, 2005).

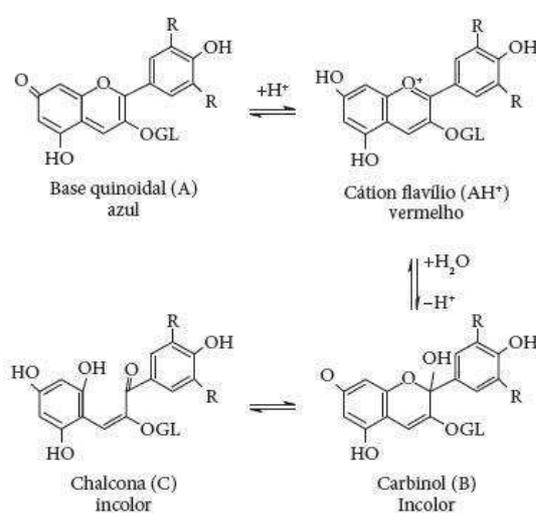


Figura 4. Estruturas moleculares encontradas em solução aquosa com diferentes valores de pH. Cátion flavílium (AH<sup>+</sup>), A) base quinoidal; B) carbinol ou pseudobase; e C) chalcona (Adaptado de Levi *et al.*, 2005).

Em meio ácido, em pH 1,0, estudos feitos com espectrofotômetro de varredura em ultravioleta/visível (Bordignon Jr., 2009) mostram característica do equilíbrio ácido-base de protonação da estrutura do cátion flavílium, o qual possui máximos de absorção na faixa dos 510 nm. Ainda em pH ácido - porém pH 4,5 - o extrato apresenta uma coloração vermelha menos intensa, e seu espectro de ultravioleta apresenta fraca absorção na região de 510 nm.

Como mencionado anteriormente, a mudança verificada nos máximos de absorção se deve às reações de equilíbrio que ocorrem com o cátion flavílium, quando se eleva o pH do meio (Brouillard e Delaporte, 1977). Essas reações levam a uma configuração estrutural das antocianinas em que, conforme se aumenta o pH, ocorre uma diminuição no sistema de ligações duplas conjugadas - que são responsáveis pelo aumento nos máximos de absorção das substâncias (Ramos *et al.*, 2000). Com a diminuição das ligações duplas conjugadas, os máximos de absorção das antocianinas tendem a diminuir, o que caracterizaria a perda de coloração.

É importante salientar neste ponto o fato de que as antocianinas degradadas na forma polimérica não são mensuradas pelo método do pH diferencial, visto que estes compostos são resistentes à mudança de cor com o pH.

Para a determinação da concentração de antocianinas monoméricas, deve-se mensurar a absorvância da amostra segundo a Equação 3, onde  $A_{520}$  é a absorvância da amostra no comprimento de onda de 520 nm e  $A_{700}$ , no de 700 nm.

$$A = (A_{520} - A_{700})_{\text{pH}1,0} - (A_{520} - A_{700})_{\text{pH}4,5} \quad (\text{Equação 3})$$

Em seguida, o conteúdo de antocianinas monoméricas da amostra pode ser determinado utilizando a Equação 4, apresentada a seguir:

$$\text{Antocianinas} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{(A \cdot M \cdot FD \cdot 10^3)}{\epsilon \cdot l} \quad (\text{Equação 4})$$

Na Equação 4,  $A$  é a absorvância da amostra calculada através da Equação 3,  $M$  é a massa molar da antocianina,  $FD$  o fator de diluição da amostra,  $\epsilon$  é a absorvância molar [ $\text{L}/(\text{mol} \times \text{cm})$ ] – também conhecido como coeficiente de extinção molar e  $l$  é o caminho óptico da cubeta utilizada (cm). O fator  $10^3$  é utilizado para conversão da unidade para mg/L.

Os alimentos normalmente contém uma mistura de diferentes antocianinas, e as proporções destas antocianinas variam naturalmente. Esta variação torna muito difícil determinar um peso molecular e uma absorvância molar específica para cada antocianina. Por esta razão, os resultados do presente trabalho serão apresentados em função da cianidina-3-glicosídeo (massa molar  $449,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  e absorvância molar  $26900 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), que é a antocianina mais comum encontrada na natureza e a antocianina majoritária na jabuticaba (Francis, 1989; Lima *et al.* 2011b).

## 2.5 Degradação de antocianinas

A estabilidade química das antocianinas é o foco principal de inúmeros estudos, devido ao grande potencial de aplicação, aos seus efeitos benéficos à saúde humana e ao seu uso como alternativa aos corantes artificiais nos alimentos. A instabilidade destes compostos está relacionada à composição inicial do produto de origem, sendo influenciada pela estrutura química da antocianina e pela presença de determinados componentes nos alimentos como enzimas, íons metálicos, ácido ascórbico, dióxido sulfúrico, açúcares e copigmentos. No entanto, os principais responsáveis pela degradação destes compostos de interesse são fatores externos como temperatura, pH, luz e a presença de oxigênio (Francis e Markakis, 1989; Fennema, 2010).

Foi demonstrado, através de inúmeros estudos, que a degradação de antocianinas segue o comportamento cinético de uma reação de primeira ordem (Adams, 1973; Havliková e Míková, 1985; Sadilova, Stintzing e Carle, 2006; Jiménez *et al.*, 2010). Uma reação cinética de primeira ordem pode ser expressa pela Equação 5, apresentada a seguir, onde  $t$  é o tempo em minutos,  $k$  é a constante cinética de primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ),  $C_0$  e  $C$  são as concentrações de antocianina ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) nos tempos zero e  $t$ , respectivamente.

$$C = C_0 \exp(-k \cdot t) \quad (\text{Equação 5})$$

A degradação das antocianinas foi estudada em diversos frutos. Para a amora (Wang e Xu, 2007) e para a framboesa (Ochoa *et al.*, 1999) foi verificada também uma cinética de reação de primeira ordem na degradação desses compostos com a temperatura, tendo a velocidade de degradação aumentado com a temperatura. O mesmo comportamento foi encontrado para o repolho roxo (Dyrby *et al.*, 2001).

### 3 Materiais e Métodos

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Tecnologia e Processamento de Alimentos (LATEPA), situado no Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

#### 3.1 Material

Os frutos de jabuticaba maduros (Figura 5) foram obtidos do comércio local de Porto Alegre e transportados até o Departamento de Engenharia Química da UFRGS. As frutas foram lavadas e destinadas para a produção de suco de jabuticaba por extração com calor.



Figura 5. Frutos maduros de jabuticaba obtidos no comércio local de Porto Alegre.

No processo de produção de polpa, as jabuticabas foram aquecidas a 60–80 °C por 40 minutos e sofreram uma prensagem para melhor extração do suco. O uso de calor apresenta efeito positivo na extração dos compostos fenólicos presentes no suco da fruta; este processo é similar ao processo realizado na produção de suco de uva (Frankel *et al.*, 1998). A Figura 6 apresenta o fluxograma de obtenção da polpa para estudo.

Após a obtenção da polpa de jabuticaba, as amostras foram congeladas em recipientes hermeticamente fechados e protegidos da luz até o momento das análises. Duas horas antes de cada experimento, a polpa de jabuticaba foi descongelada em banho com água - inicialmente a temperatura ambiente – e homogeneizada.



Figura 6. Fluxograma de obtenção da polpa de jabuticaba.

### 3.2 Sistema de aquecimento ôhmico

Com a polpa descongelada e com auxílio de uma balança de precisão, para cada experimento pesou-se alíquotas de 250 g a serem tratadas termicamente. Cada alíquota, por sua vez, foi inserida em uma célula de aquecimento, cujo sistema está ilustrado na Figura 7.

O sistema de aquecimento ôhmico empregado no presente trabalho é composto basicamente por uma célula ôhmica, uma fonte de energia, um sistema de aquisição de dados, um transdutor de corrente, um transdutor de tensão e dois termopares (imersos na amostra contida na célula ôhmica).

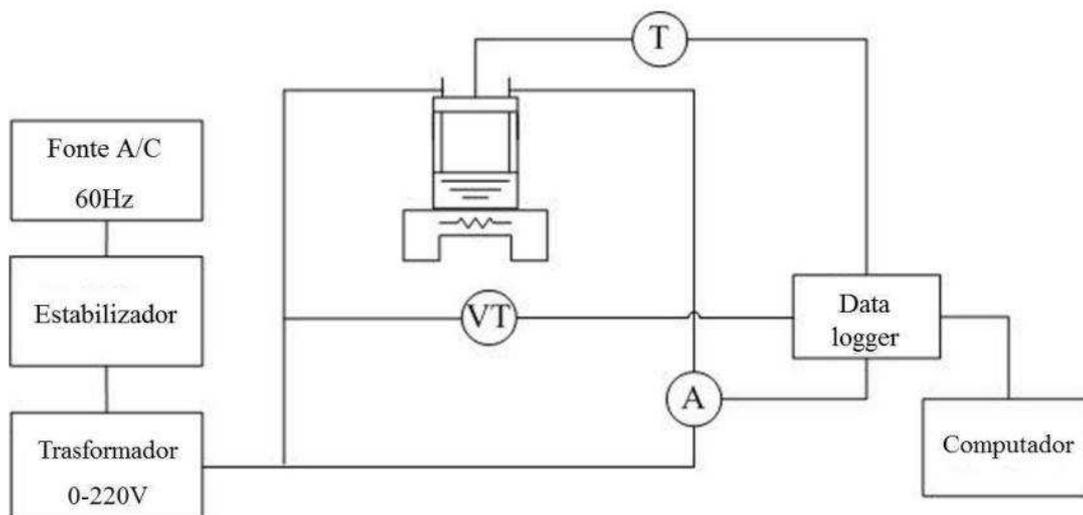


Figura 7. Diagrama esquemático do sistema de aquecimento ôhmico (T = sensor de temperatura, VT = medidor de tensão e A = medidor de corrente elétrica). Fonte: Mercali, (2013).

A fonte de energia é composta por um estabilizador (*Forceline*, modelo EV 1000 T/2-2, Brasil) conectado à rede local com corrente alternada (60 Hz), um variador de tensão de 0 a 220 V (*Sociedade Técnica Paulista LTDA*, modelo Varivolt, Brasil) e um disjuntor (*Siemens*, Brasil).

O sistema de aquisição de dados serviu para monitoramento da corrente elétrica, voltagem e temperatura em função do tempo nos experimentos. Os dados foram coletados em intervalos de 0,6 s (*Novus*, modelo Field logger, Brasil). A Figura 8 apresenta a interface gráfica do programa, que foi desenvolvido com o ambiente de programação Delphi (linguagem de programação Pascal).

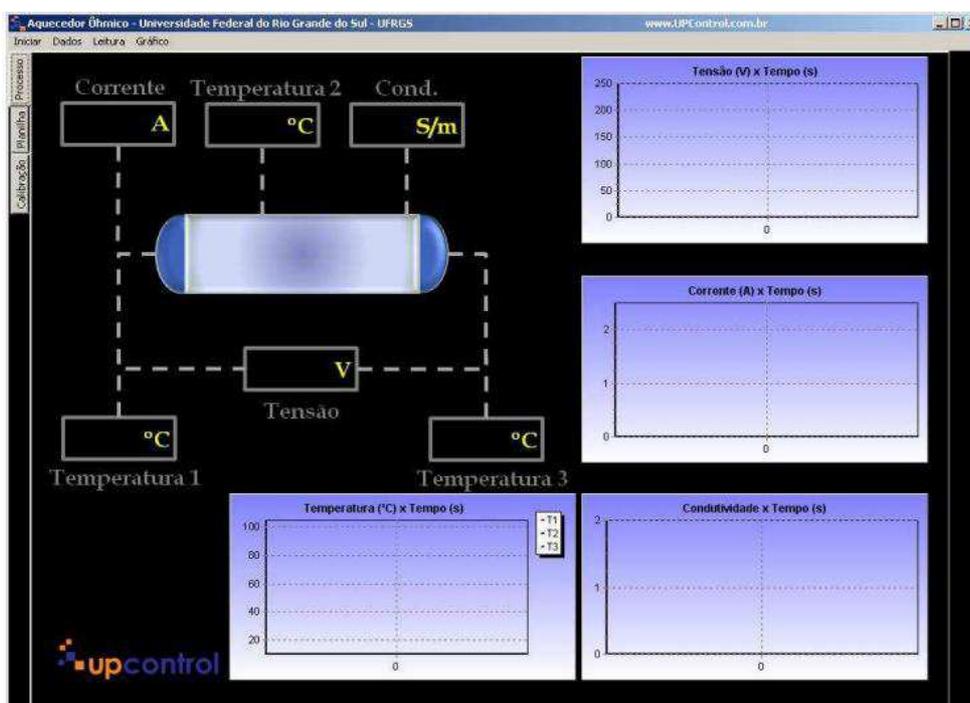


Figura 8. Interface gráfica do software para aquisição de dados.

A célula ôhmica, em formato de béquer encamisado, possui 7 cm de diâmetro interno e 10 cm de altura. A tampa da célula contém entradas para os medidores de temperatura e uma abertura central, por onde foram retiradas amostras em intervalos de 10 minutos durante o aquecimento. A célula possui dois eletrodos de titânio quadrados (6 x 6 cm), espaçados por uma distância de 5 cm. O conjunto foi colocado sobre um agitador magnético (*IKA*, modelo C-MAG HS 10, Brasil) para promover a agitação do produto durante aquecimento. Um banho termostático (*Lauda*, modelo T, Alemanha) foi também conectado à célula para promover aquecimento na camisa.

As temperaturas de estudo foram 60, 70, 80 e 90 °C, sendo o tempo de exposição de 60 minutos a partir do momento em que o produto atingiu a temperatura de estudo. Para os experimentos de aquecimento convencional, o produto foi aquecido somente passando pela camisa da célula água aquecida pelo banho termostático. Para os experimentos de aquecimento ôhmico, o aquecimento foi obtido aplicando-se 30 V de tensão nos eletrodos da célula e também água quente na camisa da célula. Esse procedimento foi necessário para que ambas as tecnologias apresentassem o mesmo histórico de tempo-temperatura, tornando possível a avaliação dos efeitos não térmicos da passagem de corrente elétrica pelo alimento. Amostras começaram a ser coletadas no instante em que a amostra atingiu a temperatura desejada em cada experimento – chamado “tempo zero” – e a partir daí outras alíquotas foram retiradas em intervalos de 10 minutos. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

### 3.3 Quantificação de teor de antocianinas

Durante os experimentos de aquecimento, imediatamente após coletadas, as alíquotas foram imersas em gelo para rápido resfriamento, a fim de que a degradação decorrente da temperatura aplicada imediatamente cessasse.

Inicialmente as amostras foram centrifugadas (*Cientec*, modelo CT5000R, Brasil) a 5°C (10 min, 3500 rpm). Então, duas diluições de cada amostra foram preparadas, em triplicata: uma em tampão de cloreto de potássio, pH 1,0, e outra com tampão de acetato de sódio, de pH 4,5. Após homogeneizadas, estas soluções foram mantidas em repouso por 15 minutos em local isento de luminosidade e a temperatura ambiente, conforme proposto por Lee *et al.* (2005). Após repouso, as absorvâncias das amostras foram determinadas utilizando um espectrofotômetro de UV-visível (*Pró-análise*, modelo UV-1600, Brasil), conforme proposto na metodologia de pH diferencial, explicado em detalhes no item 2.4.

### 3.4 Determinação dos parâmetros cinéticos

#### 3.4.1 Determinação da constante cinética (*k*)

A cinética de degradação de antocianinas foi avaliada utilizando o modelo cinético de primeira ordem, apresentado na Equação 5. Isolando as concentrações nesta equação e linearizando, tem-se:

$$\ln \frac{C}{C_0} = \pm k \cdot t \quad (\text{Equação 6})$$

Traçando um gráfico de  $\ln (C/C_0)$  em função do tempo e realizando o ajuste linear destes pontos, é possível determinar a constante cinética de primeira ordem ( $k$ ), dada pelo coeficiente angular da reta.

### 3.4.2 Energia de ativação ( $E_a$ )

Uma vez que os valores de  $k$  forem estimados, a equação de Arrhenius (Equação 7) é tradicionalmente empregada para descrever a dependência de temperatura na constante de velocidade e para estimar a energia de ativação da reação,

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Equação 7})$$

onde  $k_0$  é a constante de Arrhenius ( $\text{min}^{-1}$ ),  $E_a$  é a energia de ativação ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$ , a temperatura (K).

A energia de ativação é a inclinação da reta obtida traçando-se  $\ln(k)$  versus  $T^{-1}$ , conforme mostra a Equação 8.

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Equação 8})$$

### 3.4.3 Tempo de redução decimal (Valor-D)

O *valor-D*, também conhecido como “tempo de redução logarítmica” ou “tempo de redução decimal”, é o tempo necessário de exposição à certa temperatura constante para destruir 90 % do composto de interesse presente no produto. Este valor se relaciona com o valor da constante cinética ( $k$ ), de acordo com a Equação 9 (Acra, 1990).

$$D = \frac{\ln 10}{k} \quad (\text{Equação 9})$$

### 3.4.4 Valor-Z

Conhecido o *valor-D* de cada temperatura em estudo, pode-se determinar o *valor-Z* destas através da Equação 10. O *valor-Z* é o aumento de temperatura necessário para diminuir em 90 % o *valor-D*, ou seja, é o intervalo de temperatura que ocasiona uma variação de 10 vezes na velocidade de destruição do composto de interesse, expresso em °C. Quanto menor o *valor-Z*, portanto, maior a velocidade de destruição do composto de interesse com a temperatura de exposição.

$$\log \frac{D_0}{D} = \frac{(T-T_0)}{Z} \quad (\text{Equação 10})$$

onde  $D$  e  $D_0$  são os *valores-D* para as temperaturas  $T$  e  $T_0$  (°C), respectivamente.

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

A partir dos valores de  $k$  para cada temperatura, é possível determinar, através da Equação 11, o tempo de meia-vida decorrente de cada uma delas. No presente trabalho, o tempo de meia-vida é o tempo necessário para redução de 50 % da concentração inicial de antocianinas monoméricas.

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (\text{Equação 11})$$

### 3.5 Análises Estatísticas

Todos os experimentos de aquecimento foram realizados em duplicata e as amostras retiradas ao longo destes foram analisadas em triplicata para determinar a quantidade de antocianinas monoméricas presentes. Para avaliação, os dados experimentais foram ajustados ao modelo cinético de primeira ordem, descrito pela Equação 5, utilizando o software Excel® para ajuste linear. O critério estatístico aplicado para validação dos modelos foi o coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

Testes de análise de variância (ANOVA e teste *t-student*) foram aplicados para comparar os tratamentos realizados. As análises foram conduzidas para um intervalo de confiança de 95 %. Após concluirmos diferenças significativas entre tratamentos, aplicou-se o teste de Tukey com nível de significância de 5 % para comparação de médias.

## 4 Resultados

A concentração média de antocianinas monoméricas na polpa de jabuticaba das amostras iniciais (em *tempo zero*) foi de  $143,4 \pm 10,2$  mg.L<sup>-1</sup>. Resultados semelhantes foram observados por Leite-Legatti *et al.* (2012), que obtiveram valores de  $151,5 \pm 4,5$  mg.L<sup>-1</sup> de antocianinas monoméricas em amostras de polpa de jabuticaba após processo de congelamento e descongelamento.

Durante os experimentos, as amostras de polpa de jabuticaba encontraram-se inicialmente à temperaturas de  $11 \pm 1$  °C, pós-descongelamento. Para as quatro temperaturas avaliadas nos dois métodos de aquecimento, aqueceu-se estas amostras até a temperatura de análise desejada e, a partir deste instante, iniciou-se a tomada de tempo, mantendo tal temperatura constante por 60 min. Buscou-se nesta fase de aquecimento da amostra manter uma taxa de elevação da temperatura similar para os tratamentos via aquecimento ôhmico e convencional, a fim de que esta etapa não acarretasse em diferenças na degradação das antocianinas monoméricas. Estes históricos de tempo-temperatura similares são necessários para a avaliação dos efeitos não-térmicos do aquecimento ôhmico.

A Figura 9 apresenta as curvas de aquecimento para ambos os métodos para a condição de 80 °C, sendo os pontos em vermelho referentes ao aquecimento convencional e os pontos azuis, ao aquecimento ôhmico. As demais temperaturas analisadas nos experimentos apresentaram curvas de aquecimento similares a apresentada na Figura 9. Após elevação da temperatura da amostra até a temperatura de estudo desejada, manteve-se esta constante, buscando uma oscilação máxima de  $\pm 2$  °C.

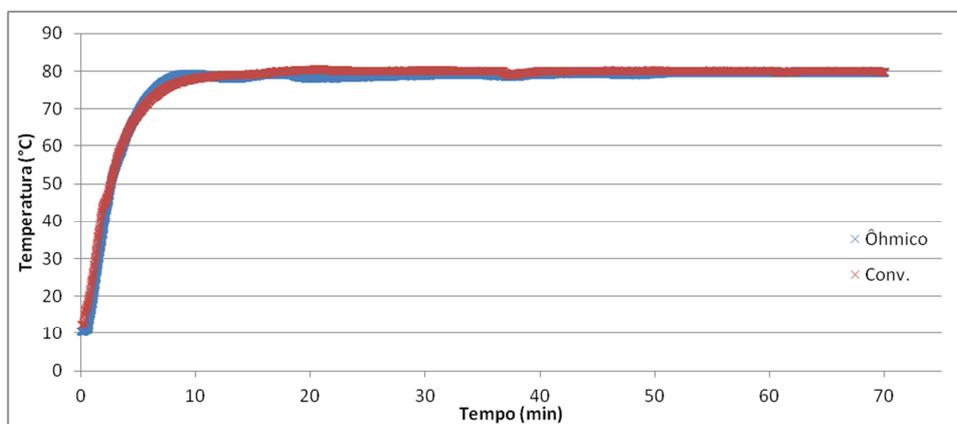


Figura 9. Curvas de aquecimento dos tratamentos via aquecimento convencional e ôhmico, ambas realizadas na temperatura de 80 °C.

Os resultados de antocianinas monoméricas (mg.L<sup>-1</sup>), expressos em cianidina-3-glicosídeo, para o aquecimento ôhmico conduzido a 60 °C são apresentados na Figura 10. A análise desta figura mostra que a degradação das antocianinas monoméricas foi muito pequena, por este motivo não foram realizados ensaios de aquecimento convencional nesta temperatura.

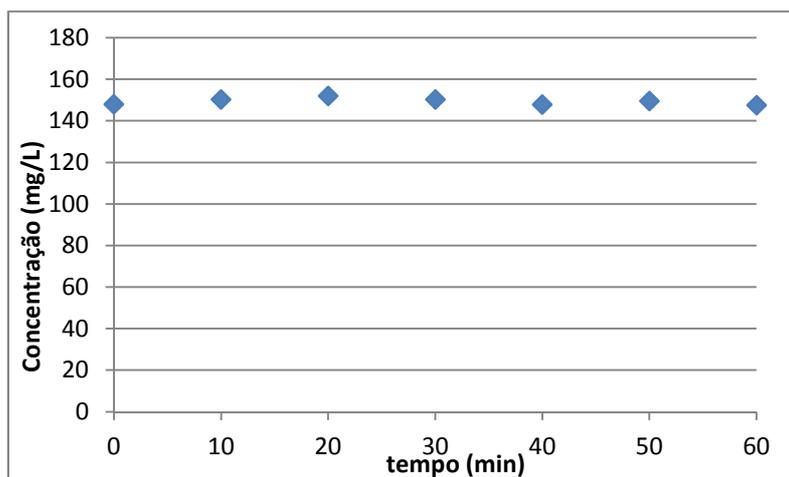


Figura 10. Quantificação de antocianinas monoméricas em aquecimento ôhmico a 60 °C.

Wang e Xu (2007) estudaram a degradação de antocianinas em amoras em função da temperatura a 60 °C, e também observaram que as antocianinas não apresentaram degradação com 60 min de aquecimento nesta temperatura. Estes autores citam que foi necessário mais do que 150 minutos de aquecimento para alcançar uma degradação de aproximadamente 10 %. Outros trabalhos analisando diferentes fitoquímicos também observaram este comportamento. No estudo da degradação de vitamina C em suco de laranja, Vikram *et al.* (2005) constatou degradações menores do que 10 % para temperatura de 60 °C durante 90 min de tratamento.

Para a obtenção da polpa de jabuticaba, conforme ilustrado pela Figura 6, foi utilizado tratamento térmico. Este procedimento concomitantemente melhora a extração dos compostos fenólicos e pode ocasionar a degradação de antocianinas. Este fato pode ter contribuído para que a degradação encontrada nos experimentos a 60 °C não fosse tão pronunciada.

Os resultados de degradação de antocianinas para os aquecimentos ôhmico e convencional a 70, 80 e 90 °C são mostrados na Figura 11. Pode-se observar que a temperatura é uma variável relevante no estudo da degradação térmica das antocianinas. Os processos conduzidos a 90 °C degradaram aproximadamente 20 % mais antocianinas que os processos a 80 °C e 40 % mais do que processos a 70 °C.

Os pontos mostrados na Figura 11 são resultados da média de triplicatas de dois experimentos independentes. A média utilizada para representar o ponto da curva sempre respeitou um erro máximo de 5 % entre os valores obtidos.

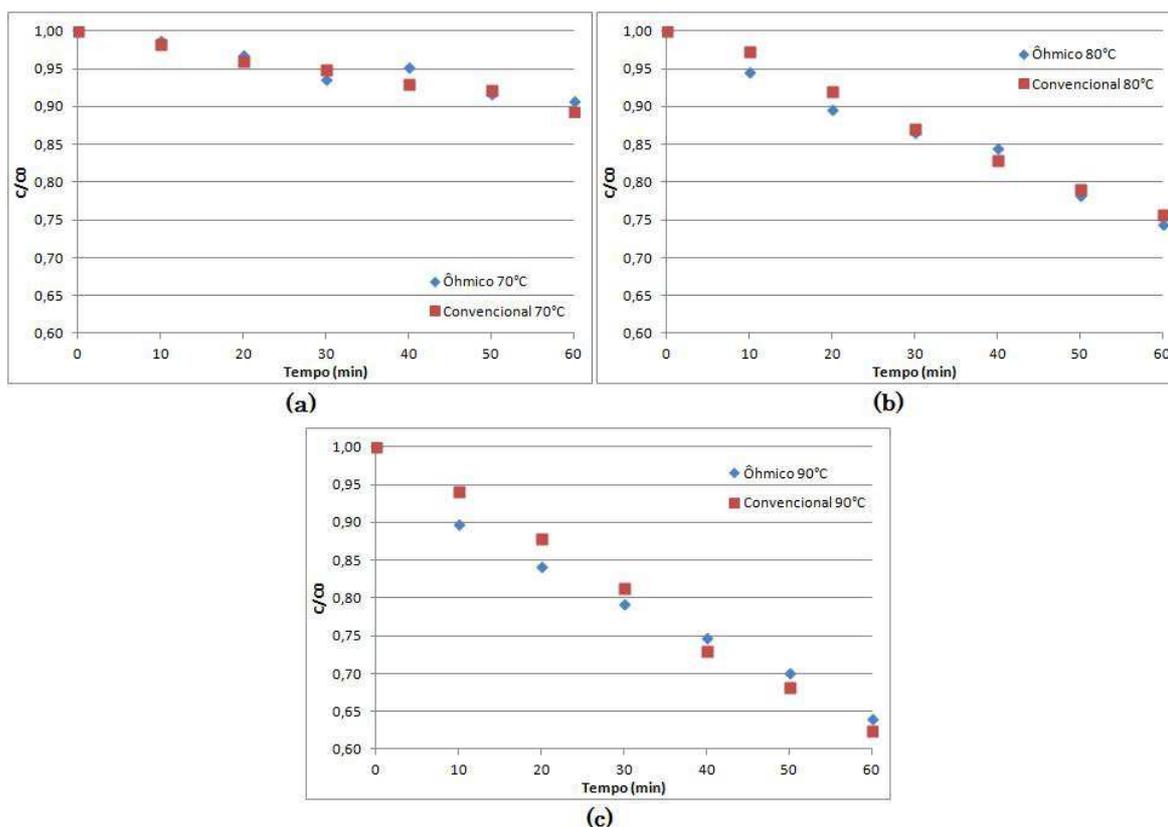


Figura 11. Degradação de antocianinas em função do tempo para aquecimentos ôhmico (30 V) e convencional nas temperaturas de 70 °C (a), 80 °C (b) e 90 °C (c).

A degradação de antocianinas monoméricas observada durante tempos de exposição de 60 min foi de aproximadamente 10 % para processos à 70 °C, 25 % para 80 °C e 35 % para 90 °C. O mecanismo de degradação das antocianinas ainda não está totalmente elucidado, porém estudos têm demonstrado que a estabilidade destas não é apenas função da temperatura de processamento, mas é influenciada pelas propriedades intrínsecas do produto e pelas características do processo (Garzón e Wrolstad, 2002 ; Lee, Durst e Wrolstad, 2002; Wang e Xu, 2007).

Vikram *et al.* (2005), no estudo de degradação de vitamina C em suco de laranja, constatou maior degradação via aquecimento convencional quando comparado ao aquecimento ôhmico nas temperaturas de 50, 60, 75 e 80 °C em um período de até 15 minutos. Porém, estes pesquisadores não igualaram as taxas de aquecimento de ambas as metodologias, o que prejudica a avaliação dos efeitos não térmicos associados a passagem de corrente elétrica pelo produto. Os resultados de degradação da vitamina C também mostraram forte relação com a temperatura, sendo maior a degradação em temperaturas mais elevadas, conforme esperado.

Através do ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético de primeira ordem foi possível encontrar os valores da constante de velocidade ( $k$ ) para os aquecimentos ôhmico e convencionais a 70, 80 e 90 °C. Tais valores são expostos na Tabela 4 com seus respectivos coeficientes de determinação ( $R^2$ ). É possível verificar que todos os coeficientes de determinação foram maiores do que 0,9, o que assegura um ajuste pelo modelo de cinética de 1ª ordem adequado. Ademais, analisando estatisticamente os dados através de ANOVA e teste de Tukey, constatou-se que não há diferenças significativas entre métodos de aquecimentos nas mesmas temperaturas. Resultados semelhantes foram encontrados para estudos feitos em polpa de acerola (Mercali, 2012),

onde os resultados obtidos para as tecnologias convencional e ôhmica também não diferiram estatisticamente entre si.

**Tabela 4.** Constantes cinéticas de primeira ordem ( $k$ ) e respectivos coeficientes de determinação.

Aquecimento	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
70°C Ôhmico	$0,0017 \pm 0,0001^c$	0,9248
80°C Ôhmico	$0,0048 \pm 0,0001^b$	0,9854
90°C Ôhmico	$0,0075 \pm 0,0001^a$	0,9859
70°C convencional	$0,0018 \pm 0,0001^c$	0,9865
80°C convencional	$0,0046 \pm 0,0004^b$	0,9926
90°C convencional	$0,0076 \pm 0,0004^a$	0,9865

\*Valores na mesma coluna seguidos pelo mesma letra sobrescrita não apresenta diferença significativa pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

A Figura 12 apresenta os ajustes dos dados de aquecimento ôhmico e convencional segundo a equação de Arrhenius. Conforme citado anteriormente, através desta equação é possível verificar a dependência da temperatura na constante da reação.

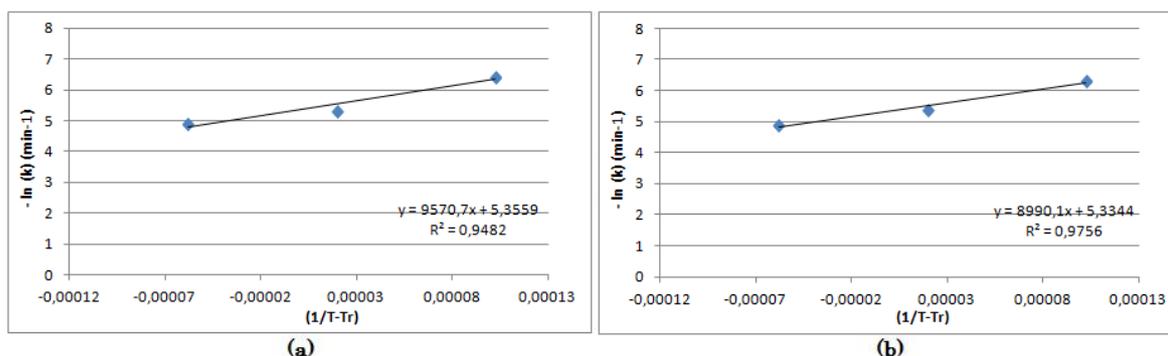


Figura 12. Ajuste linear à equação de Arrhenius para aquecimento ôhmico (a) e convencional (b).

A energia de ativação ( $E_a$ ) foi encontrada através da estimação dos parâmetros da Equação 7, ou seja, a inclinação da reta obtida plotando  $-\ln k$  versus  $1/(T-T_{ref})$ , conforme ajustes expostos na Figura 12. A temperatura de referência ( $T_{ref}$ ) utilizada para fins de cálculo foi a temperatura média dos experimentos, 80 °C.

Os valores de  $E_a$  encontrados para os aquecimentos ôhmico e convencional foram, respectivamente, 79,57 e 74,74  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , com coeficientes de determinação de 0,95 e 0,98. Estes valores não diferiram estatisticamente entre si ( $p > 0,05$ ). Os valores de energia de ativação encontrados neste estudo são maiores do que a maioria dos valores encontrados na literatura para a energia de ativação de antocianinas em outras frutas: açaí, 49,24  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Albarici, 2012); amora, 65,06  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Wang e Xu, 2007); acerola, 74,80  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Mercali *et al.*, 2012). O mirtilo, estudado por Kechinski *et al.* (2010), apresentou valor de energia de ativação semelhante ao da jabuticaba, 80,42  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Não

foram encontrados na literatura valores de energia de ativação para antocianinas em jabuticaba.

A Tabela 5 apresenta os valores-D e valores-Z para a degradação de antocianinas monoméricas determinados no presente. Pelo teste de Tukey observa-se que, para mesmas temperaturas, os valores obtidos via aquecimento ôhmico e convencional não diferem estatisticamente. Os valores-D são inversamente proporcionais ao aumento de temperatura, como já era esperado.

**Tabela 5.** Valores-D e Z para aquecimento ôhmico e convencional (70 – 90 °C).

Aquecimento	Valor-D (min <sup>-1</sup> )	Valor-Z (°C)
70°C Ôhmico	1397 <sup>a</sup>	
80°C Ôhmico	480 <sup>b</sup>	30,6 <sup>a</sup>
90°C Ôhmico	309 <sup>c</sup>	
70°C convencional	1317 <sup>a</sup>	
80°C convencional	503 <sup>b</sup>	31,3 <sup>a</sup>
90°C convencional	303 <sup>c</sup>	

\*Valores na mesma coluna seguidos pelo mesma letra sobrescrita não apresenta diferença significativa pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Somavat e Sastry (2012) estudaram a degradação de esporos do micro-organismo *Geobacillus stearothermophilus* (ATCC 7953) quando submetidos a processos de tratamento térmico via aquecimento convencional e ôhmico. A 121 °C os micro-organismos submetidos a aquecimento ôhmico (60 Hz) apresentaram valor-D de 1,17 min, enquanto os submetidos a aquecimento convencional apresentaram valor-D de 2,53 min. Cho *et al.* (1999) e Baysal *et al.* (2010) também obtiveram resultados similares estudando a inativação de esporos de *Bacillus subtilis* (ATCC 6633) e *Alicyclobacillus acidoterrestris* (DSM 3922), respectivamente, também constatando valores-D menores para tratamentos via aquecimento ôhmico em relação ao convencional. Segundo os autores, a alternância de campos elétricos - especialmente em baixas frequências, de 50 a 60 Hz - gera rompimento na membrana da célula, inativando-a.

Pereira *et al.* (2007) avaliaram a influência de aquecimento ôhmico na inativação de *Escherichia coli* em leite de cabra e *Bacillus licheniformis* em amoras silvestres, também comparando os resultados obtidos com os resultados de tratamentos via aquecimento convencional. A conclusão foi, novamente, que os processos via aquecimento ôhmico foram mais eficazes na inativação dos esporos, combinando ao efeito térmico um efeito de eliminação adicional provocada pela passagem de corrente elétrica através do meio.

Tais resultados justificam o uso do método ôhmico de aquecimento, visto que com temperaturas iguais às temperaturas aplicadas via aquecimento convencional, os processos ôhmicos resultam em uma maior inativação de micro-organismos patogênicos devido aos efeitos não-térmicos.

O presente trabalho demonstrou que, diferentemente o que ocorre com a inativação de micro-organismos, os efeitos não térmicos associados com a passagem de eletricidade pelo alimento não influenciam na degradação das antocianinas. Os resultados obtidos foram considerados iguais para taxas de aquecimento entre as duas tecnologias avaliadas. Contudo, o processo ôhmico tem a vantagem de aquecer os alimentos de

forma mais rápida do que o processamento convencional. Isso implica em menor tempo de exposição do produto ao calor até se atingir a temperatura de pasteurização e, conseqüentemente, uma diminuição nos níveis de degradação dos compostos nutricionais do produto.

A Tabela 6 apresenta os valores de meia-vida determinados para os métodos de aquecimento estudados, nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C. Pode-se observar que o acréscimo de 10 °C para ambos os tratamentos térmicos faz com que o tempo de meia-vida diminua para menos do que a metade. Além disto, o teste de Tukey demonstra que não há diferenças significativas entre o método ôhmico e o convencional quando comparados entre si na mesma temperatura.

**Tabela 6.** Tempos de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) para aquecimentos ôhmico e convencional avaliados à 70, 80 e 90 °C.

Aquecimento	$t_{1/2}$ (min)
70°C Ôhmico	420 <sup>a</sup>
80°C Ôhmico	144 <sup>b</sup>
90°C Ôhmico	93 <sup>c</sup>
70°C convencional	396 <sup>a</sup>
80°C convencional	151 <sup>b</sup>
90°C convencional	91 <sup>c</sup>

\*Valores seguidos pelo mesma letra sobrescrita não apresenta diferença significativa pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

A degradação de antocianinas monoméricas estudada em polpa de acerola apresentou valores menores de tempo de meia-vida do que a jabuticaba. Segundo Mercali *et al.* (2012), variando temperaturas de tratamento de 75 a 90 °C, os tempos de meia-vida variaram de 35 a 119 min, não havendo diferenças estatísticas entre os aquecimentos ôhmicos e convencionais nas mesmas temperaturas. Para a degradação de antocianinas em suco de mirtilo, Kechinski *et al.* (2010) encontrou tempos de meia-vida de 8,60 e 5,11 min para temperaturas de 70 e 80 °C, respectivamente. Assim pode-se perceber que as antocianinas em polpa de jabuticaba demonstraram ser menos suscetíveis a elevação da temperatura, nas faixas de temperatura estudadas, do que em outras frutas que também são consideradas como fonte de antocianinas.

## 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

O presente trabalho estudou a cinética de degradação de antocianinas monoméricas em polpa de jaboticaba, durante tratamentos térmicos via aquecimento ôhmico e convencional, buscando avaliar a influência de efeitos não-térmicos no produto.

Os experimentos conduzidos em 60, 70, 80 e 90 °C durante 60 minutos de processamento mostraram que na temperatura de 60 °C não houve degradação das antocianinas monoméricas. Este resultado provavelmente se deve à aplicação de calor no processo de extração da polpa, que deve ter degradado previamente as antocianinas mais termolábeis presentes na fruta. Nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C observou-se a dependência da temperatura nas reações de degradação, tornando-se mais pronunciada em temperaturas elevadas.

Através do estudo, verificou-se também que o modelo de cinética de primeira ordem apresenta um bom ajuste para a cinética de degradação de antocianinas em polpa de jaboticaba. Além disso, determinadas as constantes cinéticas de primeira ordem para respectivas temperaturas, foi possível um ajuste linear à equação de Arrhenius. Os valores de  $E_a$  encontrados para os aquecimentos ôhmico e convencional foram, respectivamente, 79,57 e 74,74 kJ.mol<sup>-1</sup> (valores que não diferem estatisticamente entre si). O tempo de meia-vida das antocianinas presentes nos tratamentos térmicos estudados demonstrou relação direta com a temperatura, mas sem diferenças entre os métodos ôhmico e convencional quando avaliados à mesma temperatura. Valores-D e Z também foram semelhantes para ambos os métodos de aquecimento.

Para os parâmetros utilizados, os efeitos não-térmicos do aquecimento ôhmico não influenciaram o teor de degradação de antocianinas, que foi semelhante à degradação via aquecimento convencional. Assim sendo, a tecnologia de aquecimento ôhmico demonstra ser uma forma promissora de pasteurização, uma vez que apresenta vantagens em relação aos métodos convencionais tendo teores de degradação similares.

Como trabalhos futuros, sugere-se a aplicação de tensões maiores para aquecimento ôhmico, a fim de avaliar se acarretariam em um maior teor de degradação em comparação com o método convencional. Pode-se estudar ainda outro método de extração da polpa de jaboticaba para evitar a degradação prévia dos compostos de interesse. Outra possibilidade de estudo, visando uma maior aplicabilidade industrial, é a adição de algum conservante à polpa para avaliar a degradação dos compostos antociânicos durante os tratamentos térmicos.

## 6 Referências

Acra, A. *et al.* Water disinfection by solar radiation: assessment and application. **International Development Research Centre**. 1990

Adams, J. B. e Woodman, J. S. Thermal degradation of anthocyanins with particular reference to the 3-glycosides of cyanidin. II. The anaerobic degradation of cyanidin-3-rutinoside at 100 °C and pH 3.0 in the presence of sodium sulphite. **J. Sci. Food Agric.**, v. 24: p. 763–768. 1973

Albarici *et al.* Effects of heat treatment and storage temperature on the use of açaí drink by nutraceutical and beverage industries. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 32, n. 1. 2012

Alves, R. E. *et al.* Antioxidant activity measurement in tropical fruits: A case study with acerola. **Acta Horticulturae**, 773, p. 299–305. 2008

Bansal, B. e Chen, X. D. A. Critical Review of Milk Fouling in Heat Exchangers, **Institute of Food Technologists**, 27, vol. 5. 2006

Baysal AH e Icier F. Inactivation kinetics of *Alicyclobacillus acidoterrestris* spores in orange juice by ohmic heating: effects of voltage gradient and temperature on inactivation. **J. Food Prot.** 73 (2): p. 299-304. 2010

Bordignon Jr. *et al.* Influência do pH da solução extrativa no teor de antocianinas em frutos de morango. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 29, n. 1. 2009

Brouillard, R. e Delaporte, B.. Chemistry of Anthocyanin Pigments. 2.1 Kinetic and Thermodynamic Study of Proton Transfer, Hydration, and Tautomeric Reactions of Malvidin 3-Glucoside. **Journal of American Chemical Society**, v. 99, p. 8461. 1977

Bravo, L. Polyphenols: Chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. **Nutrition Reviews**, v.56, n.11, p. 317-333. 1998

Cho, H.Y. *et al.* Kinetics of inactivation of *Bacillus subtilis* spores by continuous or intermittent ohmic and conventional heating. **Biotechnol Bioeng**, v. 62, p. 368-372. 1999

Corrêa, M. O. G. *et al.* Análise da atividade respiratória em frutos de jaboticabeira. **Revista Brasileira de Biociências**, v.5, n.2, p. 831-833. 2007

Dessimoni-Pinto *et al.* Jaboticaba peel for jelly preparation: an alternative technology. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 31, n. 4. 2011

Donadio, L. C. Jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba* (Vell. Berg). *Jaboticabal*). **FUNEP**. p. 55. 2000

Dyrby, M. *et al.* Light and heatsensitivity of red cabbage extract in soft drink model systems. **Food Chemistry**, v. 72(4), p. 431 e 437. 2001

Fellows, P.J. Tecnologia do Processamento de Alimentos: Princípios e Prática. **Artmed**, 2ª ed., p. 266. 2006

- Fennema, O. R. **Food Chemistry**: CRC Press. p. 1144. 2010
- Francis, F.J. e Markakis, P.C. Crit. Rev. **Food Sci. Nutri** 28, 273-314. 1989
- Garzón, G. A. e Wrolstad, R. E. Comparison of the stability of *pelargonidin* based anthocyanins in strawberry juice and concentrate. **Journal of Food Science**, 67(4), p. 1288–1299. 2002
- Gava, A.J. Princípios de Tecnologia de alimentos. **NOBEL**. 284p. 1984
- Haminiuk, C.W.I. *et al.* Chemical, antioxidant and antibacterial study of Brazilian fruits. **J. Food Sci. Technol**, v. 46: p. 1529-1537. 2011
- Havlikova, L. e Mikova, K. Heat stability of anthocyanins. **Z LebensmUnters Forsch** ,v. 181, p. 427 e 432. 1985
- Jiménez, N. *et al.* Kinetic of anthocyanin degradation and browning in reconstituted blackberry juice treated at high temperatures (100–180 °C). **Journal of Agricultural and Food Chemistry** v. 58, p. 2314–2322. 2010
- Kähkönen, M. P. *et al.* Berry phenolics and their antioxidant activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49(8), p. 4076–4082. 2001
- Kechinski, C. P. *et al.* Degradation kinetics of anthocyanin in blueberry juice during thermal treatment. **Journal of Food Science**, v. 75(2), p. 173–176. 2010
- Kowalczyk, E. *et al.* Anthocyanins in medicine. **Polish Journal of Pharmacology**, v.55, p.699-702. 2003
- Lee, J. *et al.* Impact of juice processing on blueberry anthocyanins and polyphenolics: Comparison of two pretreatments. **Journal of Food Science**, v.67(5), p. 1660–1667. 2002
- Lee, J. *et al.* Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: Collaborative study. **Journal AOAC International**, v. 88, n. 5, p. 1269-1278. 2005
- Leite-Legatti *et al.* Jaboticaba peel: Antioxidant compounds, antiproliferative and antimutagenic activities, **Food Research International**, v. 31, p. 504-507. 2012
- Lima *et al.* Sugars, organic acids, minerals and lipids in jaboticaba. **Rev. Bras. Frutic.**, v. 33: p. 540-550. 2011a
- Lima *et al.* Anthocyanins, pigment stability and antioxidant activity in jaboticaba [*Myrciaria cauliflora* (Mart.) O. Berg]. **Rev. Bras. Frutic.**, v. 33, n. 3. 2011b
- Liu, R. H. *et al.* **J. Nutr**, v. 134: p. 3479S-3485S. 2004
- Macedo-Costa, M.R. *et al.* Effectiveness of the *Myrciaria cauliflora* (Mart.) O. Berg. extract on oral bacteria. **Braz. J. Pharmacogn.**, v. 19: p. 565-571. 2009
- Mercali, G. D. *et al.* Degradation kinetics of anthocyanins in acerola pulp: comparison between ohmic and conventional heat treatment. **Food chemistry**. 2012

Ochoa, M.R. *et al.* Physical and chemical characteristics of raspberry pulp: storage effect on composition and color. **Lebensm Wiss Technol**, v. 149: p. 149–53. 1999

Palaniappan, S. e 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

Pereira, R. *et al.* Death kinetics of *Escherichia coli* in goat milk and *Bacillus licheniformis* in cloudberry jam treated by ohmic heating. **Chem. Pap.**, v.61: p. 121–126. 2007

Philippi, S. T. Pirâmide dos Alimentos – Fundamentos Básicos da Nutrição, 1ª ed., p92. 2008

Prior R.L. *et al.* Antioxidant capacity as influenced by total phenolic and anthocyanin content, maturity, and variety of *Vaccinium* species. **J Agric Food Chem**, v. 46: p. 2686–93. 1998

Prior, R.L. e Wu, X. Anthocyanins: structural characteristics that result in unique metabolic patterns and biological activities. **Free Radical Research**, v.40, p. 1014-1028. 2006

Ramirez, M.R. *et al.* Effect of lyophilised *Vaccinium* Berries on memory, anxiety and locomotion in adult rats. **Pharmacological Research**, v. 52, p. 457-462. 2005

Ramos, L. A. *et al.* Utilização Do Extrato Bruto De Frutos De *Solanum Nigrum* L No Ensino De Química. **Eclética Química**, v. 25, p. 229-240. 2000

Reynertson, K.A. *et al.* Bioactive depsides and anthocyanins from jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*). **J. Nat. Prod.**, v. 69: p. 1228-1230. 2006

Ruan, R. *et al.* Ohmic Heating. Book chapter in **Thermal Technologies in Food Processing**, p. 241-264. 2001

Rufino, M. S. M. *et al.* Bioactive compounds and antioxidant capacities of 8 non-traditional tropical fruits from Brasil. **Food Chemistry**, v. 121, p. 996-1002. 2010

Sadilova, E. *et al.* Thermal degradation of acylated and nonacylated anthocyanins. **Journal of Food Science**, v. 71, p. C504 e C512. 2006

Salgado, J.M. *et al.* O emprego de amora, framboesa, mirtilo e morango na redução do risco de doenças. **1º Seminário Brasileiro sobre Pequenas Frutas**, p. 64. 2003

Skrede, G. *et al.* Changes in Anthocyanins and Polyphenolics During Juice Processing of Highbush Blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.). **Journal of Food Science**, v. 65, n.2, p.357-364. 2000

Somavat, R. *et al.* Acceleration of inactivation of *Geobacillus stearothermophilus* spores by ohmic heating. **J. Food Engineering.**, v. 108: p. 69-76. 2012

Souza-Moreira *et al.* Histochemical, phytochemical and biological screening of *Plinia cauliflora* (DC.) Kausel, *Myrtaceae*, leaves. **Braz. J. Pharmacogn.**, v. 20: p. 48-53. 2010

Stefanello, M.E.A. *et al.* Essential oils from neotropical *Myrtaceae*: Chemical diversity and biological properties. **Chem. Biodivers.**, v. 8: p. 73-94. 2011

Terci, D. B. L. Aplicações Analíticas e Didáticas de Antocianinas Extraídas de Frutas. Tese (Doutorado); 116 pp. 2004

Veer, P. *et al.* Fruits and vegetables in the prevention of cancer and cardiovascular disease. **Public Health Nutrition**, v. 3(1), p. 103–107. 2000

Vikram, V.B. *et al.* Thermal degradation kinetics of nutrients in orange juice heated by electromagnetic and conventional methods. **Journal of Food Engineering** v. 69(1): p. 31-40. 2005

Wang, W. D. e Xu, S. Y. Degradation kinetics of anthocyanins in blackberry juice and concentrate. **Journal of Food Engineering**, v. 82, p. 271–275. 2007

Zell, M. *et al.* Minimising heat losses during batch ohmic heating of solid food. **Food and Bioproducts Processing**, v. 89: p. 128 – 134. 2011