



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
PRÓ REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUAÇÃO
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA**



JARDERLANY SOUSA NUNES

EXTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS DO JAMBOLÃO (*Syzygium cumini*)

TESE

CAMPINA GRANDE - PB

2019

JARDERLANY SOUSA NUNES

EXTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS DO JAMBOLÃO (*Syzygium cumini*)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola.

Orientadores: Prof^a. Dra. Josivanda Palmeira Gomes

Prof. Dr. Wilton Pereira da Silva

CAMPINA GRANDE – PB

2019

N972e Nunes, Jarderlany Sousa.
Extração de antocianinas do Jambolão (*Syzygium cumini*). /
Jarderlany Sousa Nunes. – Campina Grande, 2020.
128 f.

Tese (Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola) –
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e
Recursos Naturais, 2020.
"Orientação: Profª. Dra. Josivanda Palmeira Gomes".
"Coorientação: Prof. Dr. Wilton Pereira da Silva".
Referências.

I. Armazenamento de produtos agrícolas. 2. Difusão. 3.
Copigmentação. 4. Cinética. 5. Jambolão - antocianinas. I. Gomes,
Josivanda Palmeira. II. Silva, Wilton Pereira da. III. Título.

CDU 631.563(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA



PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA TESE

JARDERLANY SOUSA NUNES

“EXTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS DO JAMBOLÃO (SYZYGIUM CUMINI)”

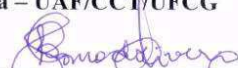
APROVADO(A): 15 de fevereiro de 2019

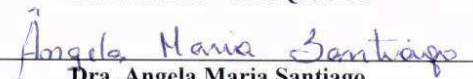
BANCA EXAMINADORA



Dra. Josivanda Palmeira Gomes
Orientadora – UAEA/CTRN/UFCG


Dr. Wilton Pereira Silva
Orientador – UAEA/CTRN/UFCG


Dra. Cleide Maria Diniz Pereira Silva e Silva
Examinadora – UAF/CCT/UFCG


Dra. Libia de Sousa Conrado Oliveira
Examinadora – UAEQ/UFCG


Dra. Angela Maria Santiago
Examinadora – UEPB


Dr. Bruno Adelino de Melo
Examinador – PDJ/CNPq/UFCG

Av. Aprígio Veloso, 882 – Bairro Universitário
58429-140 – Campina Grande - PB
Fone: (83) 2101.1055. Fax: (83) 2101.1185
ppgea@ufcg.edu.br, www.ppgea.ufcg.edu.br

AGRADECIMENTOS

Venho aqui prestar os meus sinceros agradecimentos às pessoas que contribuíram, direta ou indiretamente nessa tão importante etapa da minha vida.

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus, pelas oportunidades recebidas por me tornar a primeira pessoa da minha família a conseguir um título acadêmico e também pela força e permanência para concluir esse título.

À minha família, por acreditar na minha capacidade. Agradeço pelo apoio, compreensão e amparo nos momentos de dificuldade, sempre ao meu lado para que eu conseguisse chegar aqui em especial à minha irmã Jadna estando ao meu lado nos piores momentos, não me deixando desistir.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela bolsa concedida durante todo período.

Agradeço aos meus orientadores, Josivanda e Wilton, por estarem comigo durante esses 6 anos, pelos ensinamentos, paciência, atenção e confiança. Sem vocês esse trabalho não teria sido realizado.

Às colegas de doutorado Aury e Francislaine pelas contribuições relevantes nesse trabalho. Principalmente, à Aury por sempre me abrigar quando precisei estar em Campina Grande e por ter se tornado uma amiga valorosa.

Ao Laboratório de Armazenamento e Processamento de produtos Agrícolas (LAPPA), especialmente a professora Dr^a Rossana Maria Feitosa de Figueiredo por facilitar a utilização de seus equipamentos.

A todos os professores por transmitirem seus conhecimentos, pelo apoio, incentivo e, principalmente, pela base fornecida para que fôssemos capazes de sermos profissionais qualificados. Especialmente a professora Dr^a Líbia Sousa Conrado, por ter me despertado para dar um novo rumo à esse trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação Engenharia Agrícola, pela oportunidade e apoio institucional.

À colega de trabalho Jardiene pelo apoio, amizade, encorajamento e por ser a pessoa que é.

A Cleiton por estar presente em cada etapa deste trabalho, pelo carinho, amor e companhia despretensiosa, um amor puro e verdadeiro.

Enfim, a todos que de alguma maneira auxiliaram para que eu chegasse até aqui, meu muito obrigado.

DEDICATORIA

Dedico essa, bem como todas as minhas conquistas, à minha mãe, que em todo momento esteve ao meu lado, acreditou em mim, dando-me forças para seguir. Tudo que faço e tudo que eu sou é por causa dela.

EPÍGRAFE

“Todas as vitórias ocultam uma abdicação.”

Simone de Beauvoir

Nunes, J. S. **Extração de antocianinas do Jambolão (*Syzygium cumini*)**.2020. 128 f. Tese (Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Campina Grande, UFCG.

0

RESUMO

O jambolão é um fruto pouco explorado comercialmente, mas é bastante conhecido no meio acadêmico pela quantidade de compostos bioativos. Uma alternativa para a exploração desse fruto é o processamento da sua polpa para a produção de extrato antocianínicos, que pode ter aplicabilidade tanto na indústria alimentícia como farmacêutica. Objetivou-se neste trabalho desenvolver formulações de corantes a base de jambolão (*Syzygium cumini*), avaliando sua estabilidade. Estudou-se o comportamento das antocianinas durante os quatro experimentos cinéticos em diferentes frequências de agitação do meio (0, 50, 100 e 150 rpm) foi aplicado dois modelos de difusão para descrever o processo de extração: o primeiro utilizou-se uma solução analítica, com condição de contorno do primeiro tipo; o segundo aplicou-se uma solução numérica, com condição de contorno do terceiro tipo; e modelos empíricos com até dois parâmetros de ajuste para descrever a cinética de extração de antocianinas. Observou-se que quanto maior a frequência de agitação, mais rapidamente ocorre a extração das antocianinas. O segundo modelo difusivo foi o mais adequado, e seus resultados foram utilizados para determinar equações relacionando os parâmetros do processo com a frequência de agitação, permitindo simular uma nova cinética de extração. De acordo com os indicadores estatísticos, o melhor modelo para descrever os processos cinéticos foi o de Page, sendo empregadas também, para determinar as taxas de extração. Para obtenção dos extratos liofilizados foi utilizada a rotação de 150 rpm e foram copigmentados com os ácidos tânico e gálico; armazenados por um período de 21 dias e foram analisados pelos seguintes pré-requisitos: cor instrumental, antocianinas e tempo de meia vida. Ao final do armazenamento foi perceptível o efeito favorável da utilização dos ácidos como copigmento. A estabilidade das antocianinas foi beneficiada com a adição dos ácidos orgânicos, sendo que o ácido tânico foi superior ao gálico.

Palavras chave: difusão, cinética, copigmentação, armazenamento, tempo de meia vida

Nunes, J. S. **Extraction of Anthocyanins from Jambolão (*Syzygium cumini*)** .2020. 128 f. Thesis (Postgraduate Program in Agricultural Engineering) - Federal University of Campina Grande, UFCG.

ABSTRACT

Jambolão is a fruit little explored commercially, but is well known in the academic environment for its amount of bioactive compounds. An alternative for the exploitation of this fruit is the processing of its pulp for the anthocyaninic extract production, which may have applicability in both the food and pharmaceutical industries. The work had as objective to develop formulations of dyes based on jambolan (*Syzygium cumini*), evaluating its stability. The behavior of the anthocyanins during the four kinetic experiments at different shaking frequencies of the medium (0, 50, 100 and 150 rpm) was studied. Two diffusion models were used to describe the extraction process: the first one used an analytical solution, with contour condition of the first type; the second one used a numerical solution, with contour condition of the third type; and empirical models with up to two adjustment parameters to describe the extraction kinetics of anthocyanins. It was observed that the higher the frequency of agitation, the faster the extraction of anthocyanins occurs. The second diffusive model was the most appropriate, and its results were used to determine equations relating the process parameters to the frequency of agitation, allowing to simulate a new extraction kinetics. According to the statistical indicators, the best model to describe the kinetic processes was Page, which was also used to determine the extraction rates. To obtain lyophilized extracts the rotation of 150 rpm was used to obtain the extract. The same was copigmented with tannic and gallic acids; stored for a period of 21 days and were analyzed by the following prerequisites: instrumental color, anthocyanins and half-life time. At the end of the storage the favorable effect of the use of the acids as copigmento was perceptible. The stability of anthocyanins was enhanced by the addition of organic acids, with tannic acid superior to gallic.

Key words: diffusion, kinetics, copigmentation, storage, half-lif

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	4
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	1
1.1. Objetivo geral.....	2
1.2. Objetivos específicos.....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Jambolão (<i>Syzygium cumini</i>).....	4
2.2. Compostos bioativos presentes nas frutas.....	7
2.2.1. Compostos fenólicos.....	8
2.2.2 Antocianinas e sua estabilidade.....	9
2.3 Corantes em alimentos.....	13
2.3.1. Corantes sintéticos.....	14
2.3.2 Corantes naturais.....	15
3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	19
CAPÍTULO II.....	4
CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO JAMBOLÃO (<i>Syzygium cumini</i>) E ESTUDO DO COMPORTAMENTO CINÉTICO DE EXTRAÇÃO DAS ANTOCIANINAS DOS FRUTOS DE JAMBOLÃO.....	26
1. INTRODUÇÃO.....	27
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	28
2.1. Obtenção e processamento da matéria-prima.....	28
2.2. Caracterização físico-química da polpa.....	28
2.3. Obtenção do extrato.....	28
2.3.1. Secagem da polpa.....	28
2.3.2. Cinética de extração.....	29
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
3.1. Caracterização da polpa do jambolão.....	30

3.2. Cinética de extração	33
4. CONCLUSÕES	36
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37
CAPÍTULO III	34
ESTUDO DO COMPORTAMENTO CINÉTICO DE EXTRAÇÃO DAS ANTOCIANINAS DOS FRUTOS DE JAMBOLÃO UTILIZANDO MODELOS DIFUSIVOS	38
1. INTRODUÇÃO	39
2. MATERIAL E MÉTODOS	40
2.1. Secagem da polpa	40
2.2. Cinética de extração	40
2.2.1. Descrição da cinética de extração.....	41
2.2.1.1. Modelos de difusão	41
2.2.1.1.1. Equação de difusão para a geometria esférica.....	41
2.2.1.1.1.1. Solução numérica – Condição de contorno do terceiro tipo.....	42
2.2.1.1.1.2. Difusividade efetiva.....	48
2.2.1.1.1.3. Otimização usando a solução numérica	49
2.2.1.1.1.4. Solução Analítica – Condição de contorno do primeiro tipo.....	50
2.2.1.1.1.5. Otimização para a solução analítica	51
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
3.1. Modelos de difusão	55
3.1.1 Modelo de difusão 1: Cinética de extração.....	56
3.1.2 Modelo de difusão 2: Cinética de extração.....	58
4. CONCLUSÕES	65
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
CAPÍTULO IV	39
DESCRIÇÃO DO COMPORTAMENTO CINÉTICO DE EXTRAÇÃO ANTOCIANINAS DOS FRUTOS DE JAMBOLÃO UTILIZANDO EQUAÇÕES EMPÍRICAS.....	68

1. INTRODUÇÃO	69
2. MATERIAL E MÉTODOS	70
2.1. Secagem da polpa	70
2.2. Cinética de extração	71
2.2.1 Modelos empíricos	72
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
3.1 Cinética de extração modelo empírico	74
3.2. Dados experimentais	74
4.4. Modelos empíricos: Cinética de extração	76
4. CONCLUSÕES	80
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80
CAPÍTULO V.....	61
ELABORAÇÃO E ESTABILIDADE DE CORANTES EM PÓ DE ANTOCIANINAS EXTRAÍDAS DO JAMBOLÃO	84
1. INTRODUÇÃO	85
2. MATERIAL E MÉTODOS	86
2.1. Obtenção e processamento da matéria prima	86
2.2 Obtenção do extrato bruto de jambolão	86
2.3 Obtenção do extrato em pó de jambolão	86
2.4 Armazenamento e estabilidade físico-químicas dos corantes em pó de jambolão .	87
2.5 Análise estatística	88
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	88
4. CONCLUSÃO	92
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
ANEXOS.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Composição centesimal do fruto jambolão.....	6
Tabela 2.1 – Caracterização da polpa de jambolão.....	30
Tabela 2.2 – Média dos valores obtidos para o parâmetro a^* durante a extração, em diferentes tratamentos.....	34
Tabela 2.3 – Média dos valores obtidos para o parâmetro de luminosidade durante a extração, em diferentes tratamentos.....	34
Tabela 3.1 – Resultados para a cinética de extração de antocianinas obtidos para o Modelo 1.	56
Tabela 3.2 – Resultados para a cinética de extração de antocianinas obtidos para o Modelo 2.....	58
Tabela 4.1 – Modelos empíricos para descrever a cinética da perda em um processo.....	73
Tabela 4.2 – Expressões de taxa de perda e tempo de extração obtidas através dos modelos empíricos.....	73
Tabela 4.3 – Concentração de antocianinas perdidas pelos grânulos para o meio líquido referente a cada frequência de agitação.....	75
Tabela 4.4 – Resultados obtidos para os modelos empíricos ajustados aos dados experimentais.....	76
Tabela 5.1 – Resultados da Coordenada a^* para o corante de jambolão durante os 21 dias de armazenamento.....	87
Tabela 5.2 – Resultados da Luminosidade para o corante de jambolão durante os 21 dias de armazenamento.....	88
Tabela 5.3 – Resultados do Cromo para o corante de jambolão durante os 21 dias de armazenamento.....	89
Tabela 5.4 – Resultados de antocianinas para o corante de jambolão durante os 21 dias de armazenamento.....	91

LISTA DE TABELAS

Figura 1.1 – Frutos da árvore de jabolão em diversos estádios de maturação (A) e fruto e semente da árvore de jabolão (B).....	5
Figura 1.2 – Representação da estrutura do cátion flavílio.....	10
Figura 1.3 – Esquema da classificação dos corantes.....	13
Figura 2.1 – Coloração visual do extrato no decorrer do processo de extração na rotação de 150 RPM.....	33
Figura 2.2 – Diferença global de cor durante o processo de extração.....	35
Figura 2.3 – Valores encontrados de antocianinas durante o processo de extração.....	36
Figura 3.1 – Configuração experimental utilizada.....	41
Figura 3.2 – Malha uniforme para a esfera.....	43
Figura 3.3 – Volume de controle P e seus vizinhos a oeste (W) e leste (E).....	43
Figura 3.4 – Esboço mostrando a solução analítica (linha contínua) e pontos experimentais.....	52
Figura 3.5 – Primeira varredura de valores de difusividade partindo do valor 1×10^{20} : definição da região de busca entre os pontos 1 e 3.....	54
Figura 3.6 – (a) Segunda varredura entre os pontos 1 e 3, que contém o mínimo para difusividade 1° e 3°	55
Figura 3.7 – Cinética da perda de antocianina dos grânulos para o meio líquido à 35 °C, descritas pelo Modelo 1, com agitação do meio de: 0 rpm (a); 50 rpm (b); 100 rpm (c); e, 150 rpm (d).....	57
Figura 3.8 – Cinética da perda de antocianina dos grânulos para o meio líquido à 35 °C, descritas pelo Modelo 2, com agitação do meio de: 0 rpm (a); 50 rpm (b); 100 rpm (c); e, 150 rpm (d).....	59
Figura 3.9 – Superposição da cinética de perda de antocianinas para as frequências de agitação de 0, 50, 100 e 150 rpm, destacando os pontos em que se inicia o equilíbrio....	60
Figura 3.10 – Distribuição da perda de antocianinas dos grânulos para o meio líquido em $t = 15$ min, para as frequências de agitação de: 0 rpm (a); 50 rpm (b); 100 rpm (c); e, 150 rpm (d).....	61
Figura 3.11 – Influência da frequência de agitação do meio no processo de extração de antocianinas nos parâmetros: Número de Biot (a); Difusividade efetiva de massa (b); e, Coeficiente de transferência convectivo de massa (c).....	62
Figura 3.12 – Influência da frequência de agitação do meio no processo de extração de antocianinas no valor da concentração de equilíbrio.....	64
Figura 3.13 – Simulação da cinética de perda de antocianinas para as frequências de agitação de 120 rpm.....	64
Figura 4.1 – Configuração experimental utilizada.....	71
Figura 4.2 – Dados experimentais da concentração de antocianinas extraídas a 35 °C, com a frequência de agitação do meio de 0, 50, 100 e 150 rpm	75
Figura 4.3 – Cinética da perda de antocianina dos grânulos a 35 °C para o meio líquido, descritas pelo modelo de Peleg, com agitação do meio de: 0 rpm (a); 50 rpm (b); 100 rpm (c);	77

e, 150 rpm (d).....	
Figura 4.4 – Cinética da perda de antocianina dos grânulos a 35 °C para o meio líquido, descritas pelo modelo de Silva et al, com agitação do meio de: 0 rpm (a); 50 rpm (b); 100 rpm (c); e, 150 rpm (d).....	80
Figura 4.5 – Taxa de extração de antocianina dos grânulos pelo meio líquido para todas as condições experimentais.....	81
Figura 5.1 – Evolução da variação de cor das formulações de extrato de antocianinas do jambolão durante o armazenamento.....	89
Figura 5.2 – Evolução da absorvância das formulações de extrato de antocianinas do jambolão durante o armazenamento.....	90

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO GERAL

A cor é uma característica sensorial das mais relevantes para o consumidor, sendo um elemento decisivo na seleção dos alimentos. Os corantes na indústria alimentícia são acrescentados para restituir a cor original dos alimentos que, na maioria das vezes, é perdida no decorrer do processamento. Esses corantes podem ser de origem sintética ou natural. Nos últimos anos tem se notado uma tendência de diminuição do uso de corantes sintéticos, em razão da sua toxicidade.

A procura de possíveis fontes naturais de pigmentos é um percalço para a indústria alimentícia. Essas fontes podem ser encontradas em diversas plantas, flores e frutos; dentre essas fontes pode ser citado o jambolão.

O jambolão é produzido por uma árvore pertencente à família *Myrtacea*, botanicamente classificada como *Syzygium cumini*, possuindo também sinônimos como *Eugenia jambolana* e *Eugenia cumini*. Originária da Ásia Tropical, especificamente na Índia, sua fruta é pequena e possui forma ovoide, torna-se roxa escura quando completamente madura. Sua casca é fina, lustrosa e aderente. Sua polpa, também roxa, é carnosa e envolve um caroço único e grande. O sabor, apesar de um pouco adstringente, é agradável ao paladar, e sua cor apresenta grande impacto visual (VEIGAS et al., 2007; BENERLAL e ARUMUGHAN, 2007).

Essa fruta é citada por sua grande porção de bioativos, especialmente compostos fenólicos e ácido ascórbico, apresenta também, grande atividade antioxidante e quantidade relevante de antocianinas (BANERJEE et al., 2005; VEIGAS et al., 2007; RUFINO et al., 2010; FARIA et al., 2011; COSTA et al., 2013). Mesmo já tendo sido comprovado seu potencial bioativo, quase não há produtos derivados de jambolão no comércio brasileiro e grandes quantidades da fruta são perdidas por conta da sua elevada perecibilidade, além da safra ocorrer em um curto período do ano dificulta, portanto, sua comercialização. Dessa maneira, é importante o emprego de recursos tecnológicos para ampliar o apelo mercadológico e o valor comercial do fruto como por exemplo, elaboração de corante em pó, que representa uma maneira de concentrar os compostos bioativos com potencial antioxidante, antienzimático e antimicrobiano.

As antocianinas estão presentes no fruto, especialmente na polpa e na casca. Essas antocianinas exibem cores brilhantes e atraentes, não são tóxicas e apresentam uma grande

solubilidade em água. Por essas características, têm aumentado interesse quanto ao seu uso como corantes em alimentos aquosos. Todavia, são pigmentos um tanto instáveis. Sua estabilidade é afetada por diversos fatores como luz, oxigênio, umidade e temperatura, o que vem a ser um contratempo após extração, processamento e armazenamento por provocarem sua deterioração (BOBBIO e BOBBIO, 2003; FENNEMA et al., 2010).

Estudos e pesquisas atuais na área de alimentos tem apresentado grande destaque para a inovação e criação de produtos mais saudáveis, derivados de elementos naturais e que possam ser adicionados nos processamentos visando um elevado nível de satisfação, além de contribuir para a saúde e bem-estar do consumidor. É com base nessas necessidades que os vegetais têm destaque como boas fontes de vitaminas e minerais, além de pigmentos que quando em forma de extratos ou outros, tornam-se subprodutos também de aplicação no setor de alimentos. Desse modo o jambolão é visto como uma boa opção, principalmente por ser um fruto rico em antioxidantes do tipo antocianinas. Esses compostos são especialmente encontrados em sua casca, na fruta madura com cerca de 731 mg/100 g de peso fresco (SANTOS, 2015).

Nesse contexto, devido à crescente busca pela obtenção e aplicação de pigmentos naturais em produtos alimentícios e, principalmente, pela relevância dos compostos bioativos na saúde humana e o potencial funcional do jambolão, fez-se necessário estudos de novas fontes de obtenção desses pigmentos, a fim de se obter informações sobre sua estabilidade, bem como de suas propriedades funcionais, com destaque para a capacidade antioxidante.

1.1. Objetivo geral

Desenvolver formulações estáveis de corantes a base de antocianinas do jambolão (*Syzygium cumini*), avaliando sua estabilidade.

1.2. Objetivos específicos

- Caracterizar físico-quimicamente a polpa de jambolão;
- Estudar a cinética de extração de antocianinas obtidas a partir da polpa de jambolão em diferentes rotações, utilizando modelos de difusão e como modelos empíricos;

- Liofilizar os extratos obtidos avaliando a influência do ácido tânico e gálico sobre estabilidade dos mesmos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Jambolão (*Syzygium cumini*)

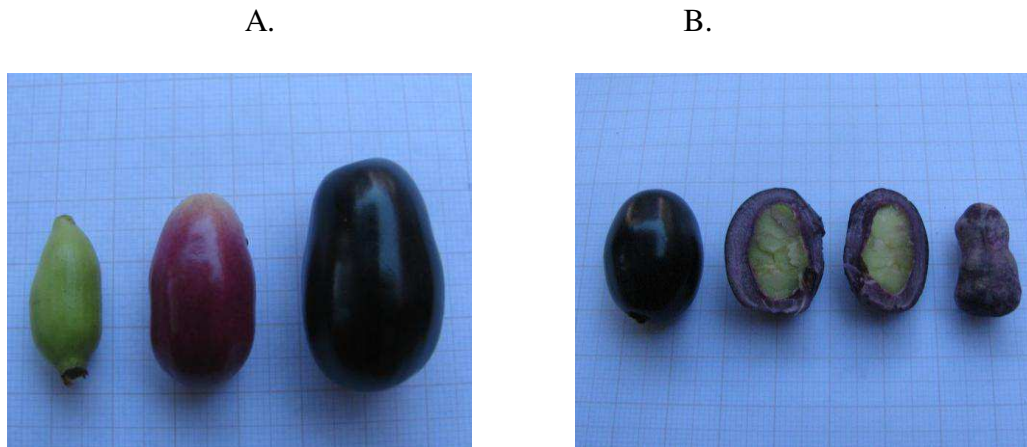
O jambolão (*Syzygium cumini*) popularmente é denominado por diversas nomenclaturas: jamelão, jamun, jambu, amora indiana, ameixa roxa, jambo roxo, azeitona preta, manjelão, baga de freira, dentre outros. Pertence à família Myrtaceae, que englobam diversas espécies de outros frutos tropicais amplamente consumidos no Brasil como a goiaba (*Psidium guajava* L.) e a pitanga (*Eugenia uniflora* L.) (ALGOSTINI, 2008), e apresenta distintas denominações científicas tais como *Myrtus cumini* Linn., *Eugênia jambolana* Lam, e *Syzygium jambolanum* (Lam.) (AYYANAR et al., 2013; RAMYA et al., 2012), dentre outras.

Possui origem na Índia, podendo ser visto também na África Oriental, América do Sul e regiões quentes dos Estados Unidos da América. Os budistas veneram essa árvore, sendo normalmente plantada perto dos templos hindus, empregada para produção de frutos, ornamentação, para extração de madeira e como planta medicinal (RAMYA et al., 2012; AYYANA et al., 2013). No Brasil é encontrada em diversos estados das regiões Sudeste, Nordeste, Sul e Norte (MIGLIATO, 2007; BARCIA, 2009). O consumo de jambolão no Brasil se dá principalmente de forma *in natura*, podendo ser encontrados derivados beneficiados como: bebidas, compotas, vinagres, doces, entre outros. Todavia, praticamente são inexistentes produtos derivados do jambolão no mercado brasileiro (VIZZOTO e FETTER, 2009).

Um dos aspectos dessas árvores é que se desenvolvem aceleradamente, porém a estatura real geralmente é alcançada em 40 anos. Essa planta possui altura média de 10 m e 3 a 4,5 m de diâmetro de projeção da copa. Suas folhas são simples e inteiras apresentando em volta de 20 cm de comprimento e 8 cm de largura, as inflorescências possuem flores numerosas, pequenas, brancas, hermafroditas e ramificadas. O caule é aéreo, ereto, tipo tronco, lenhoso, cilíndrico, apresentando ramificação caulinar do tipo simpodial (RUFINO, 2008). Prefere clima quente e úmido, sendo uma planta bastante rústica, adaptando-se bem em qualquer tipo de solo, inclusive aquele impróprio para o cultivo comercial de outras fruteiras (DONADIO, 2007).

Os frutos são pequenos e carnosos do tipo baga, com formato elipsoides, apresentando em média de 3 cm de comprimento e 2 cm de diâmetro. Sua casca apresenta coloração roxo

escuro intenso quando maduro (Figura 1.1A), polpa carnososa envolvendo uma única semente (Figura 1.1B) (SÁ, 2008; BALIGA et al., 2011; RAMYA et al., 2012; AYYANAR, SUBASH BABU e IGNACIMUTHU, 2013). Apresenta sabor doce, levemente amargo e adstringente, mas, agradável ao paladar (VIZZOTTO e FETTER, 2009; FARIA et al., 2011; RAMYA et al., 2012). Pertencente ao grupo de frutos em que a casca ou a pele é utilizada em conjunto com polpa (LAGO et al., 2006).



Fonte: Sousa (2012)

Figura 1.1. Frutos da árvore de jambolão em diversos estádios de maturação (A) e fruto e semente da árvore de jambolão (B).

Além do consumo dos frutos *in natura* do jambolão por algumas pessoas, principalmente crianças, que os catam nos pés ou embaixo das copas nos períodos de safra (sendo que grande parte da safra fica menosprezada no solo), outras partes da planta são usadas por diversas pessoas com propósitos terapêuticos como hipoglicemiante, antimicrobiana, hipotensiva, diurética, cardiotônica, adstringente, anti-inflamatória, antiemética, estimulante do sistema nervoso central, antipirética, anticonvulsivante, anti-hemorrágica, carminativa e antiescorbútica. Sua utilização tem sido introduzido no tratamento de diversas enfermidades como úlcera venérea, desintéria, dispepsia, asma, bronquite, gengivite, estomatite, queimaduras, descamações do couro cabeludo, dentre outros (MIGLIATO et al., 2006; VIZZOTO e PEREIRA, 2008; CHAUDHARY e MUKHOPADHYAY, 2012).

A Tabela 1.1 apresenta a média da composição centesimal do jambolão, encontrada por diversos autores (LAGO et al., 2006; TACO, 2011; AYYANAR, SUBASH BABU e

IGNACIMUTHU, 2013), o fruto apresenta também um valor elevado (146,37mg/g) de vitamina C (VIZZOTTO e FETTER, 2008; TACO, 2011; AYYANAR, SUBASH BABU e IGNACIMUTHU, 2013; SOARES, 2014).

Tabela 1.1. Composição centesimal do fruto jambolão.

Componentes	Polpa de jambolão
Teor de água	88,00%
Resíduos minerais fixo	0,34%
pH	3,90
Acidez	5,91%
Sólidos solúveis totais	9,00 °Brix
Extrato etéreo	0,30%
Proteínas	0,67%
Carboidratos totais	10,70%
Açúcares redutores	1,00%
Fibra alimentar	0,28%

Fonte: Lago et al. (2006); TACO (2011); Ayyanar, Subash Babu e Ignacimuthu (2013).

Os frutos apresentam uma coloração roxo intensa por conta do grande teor de compostos antociânicos, compostos bioativos hidrofílicos igualmente identificados em frutas como uva (*Vitis* sp.), mirtilo (*Vaccinium myrtillus*) e jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*), que demonstra como benefício a alta solubilidade em misturas aquosas (VEIGAS et al., 2007; AGOSTINI e SILVA, 2008). Conforme Sá (2008), por conta do fato de ser uma relevante fonte de antioxidantes, pode ser adicionado no *ranking* dos frutos com grande potencial nutracêutico.

Pesquisas realizadas por Veigas et al. (2007) demonstraram a existência de glucoglicosídeos da delfinidina, petunidina e malvidina. O alto teor de antocianinas apresentados no jambolão são similares ao teor detectado nos *blueberries*, que há pouco tempo foi anunciada como a primeira *commodity* nutracêutica de elevada importância comercial. Os resultados explicitados indicam que a alta atividade antioxidante do extrato de jambolão, juntamente ao grande potencial corante, com atributos apetecíveis de solubilidade e

estabilidade, seriam capazes incentivar a inclusão do extrato como aditivo natural para ser utilizado tanto em alimentos como em formulações farmacêuticas (VEIGAS et al., 2007; AGOSTINI e SILVA, 2008).

A existência de tanino na polpa faz com que o jambolão tenha um sabor adstringente, os quais são compostos fenólicos de elevado massa molecular, sendo igualmente encontrados em frutas como o caju e a banana verde. À proporção que as frutas amadurecem, normalmente acontece a diminuição dessa adstringência, que é conferida à supressão de solubilidade do tanino. Todavia, em baixas proporções ou em junção com outros compostos do alimento, a adstringência é capaz de colaborar para um sabor desejável, como em vinhos feitos com cultivares de uvas pigmentadas (AGOSTINI e SILVA, 2008).

2.2. Compostos bioativos presentes nas frutas

É perceptível o aumento do interesse em relação aos benefícios propiciados pelas frutas à saúde dos seres humanos, uma vez que, essas possuem diversas substâncias naturais, conhecidas como compostos bioativos ou compostos fenólicos (MOO HUNCHIN et al., 2014; PAZ et al., 2015).

Um composto bioativo pode ser definido como uma substância que possui um efeito benéfico sobre um organismo vivo, tecido ou célula. Apresentando diversas características terapêuticas, como por exemplo, a diminuição da ocorrência de algumas enfermidades degenerativas tais como câncer e diabetes, a diminuição dos elementos de risco de enfermidades cardiovasculares, demonstram igualmente, atividade antioxidante, antialérgicos, anti inflamatório, antimicrobiano entre outros. Estudos estão sendo executados no mundo inteiro para averiguar o valor nutritivo das frutas. O reconhecimento dos atributos físico-químicos e a quantificação dos compostos bioativos são de benefício para adicionar qualidade nutricional e valor ao produto final (MARTINS et al., 2011; SOUZA et al., 2012).

Os mais relevantes compostos bioativos são as vitaminas e os metabólitos secundários (DEMBITSKY et al., 2011). Os metabólitos secundários podem ser definidos como compostos orgânicos que, ainda que não estejam prontamente conectado ao crescimento e desenvolvimento vegetal, demonstram relevante papel no resguardo das plantas contra herbívoros, infecção por microrganismos patogênicos e tem ação atrativa (odor, cor e sabor) para animais polinizadores. Compreendem compostos fenólicos, terpenos e compostos

nitrogenados (AZMIR et al., 2013). Todavia, o organismo humano não possui a capacidade de sintetizar os compostos bioativos, desse modo a fonte desses é proveniente da dieta alimentar com vegetais (ROCHA, 2011).

Diversas pesquisas reafirmam que a existência de compostos fenólicos concedem as frutas características antioxidantes, antienzimáticas e antimicrobianas, e sua ingestão tem sido coligado à diminuição do risco de diversas enfermidades (RAO e RAO, 2007; BASTOS et al., 2015; PAZ et al., 2015).

2.2.1. Compostos fenólicos

Compostos fenólicos são substâncias que exibem anel aromático ligados a uma hidroxila e variam de moléculas simples a compostos altamente polarizados. Existe uma enorme variedade estrutural, isso se dá por conta da multiplicidade de combinações possíveis à natureza realizar. As substâncias decorrentes dessas combinações são intituladas de polifenóis. Estão largamente dispersas na natureza, sendo identificados mais de 8 mil compostos fenólicos em plantas. Por conta da ampla diversidade química, os compostos fenólicos apresentam uma multiplicidade de atribuições nos vegetais, como proteção contra herbívoros e patógenos (insetos, vírus, bactérias) atrativos para agentes polinizadores e dispersores de frutos, proteção contra radiação ultra violeta e danos mecânicos e redução de plantas concorrentes. A eficácia da capacidade antioxidante dos polifenóis é estipulada por variados aspectos: grupos funcionais presentes, posição que ocupa no anel aromático e tamanho da cadeia desses grupos (BALASUNDRAM et al., 2006; HELENO et al., 2015; SILVA et al., 2010; SHAHIDI et al., 1992; LEE et al., 2005; ÂNGELO e JORGE, 2007).

Os compostos fenólicos podem ser classificados em dois grupos: os flavonoides e os não flavonoides, sendo ambos metabólitos secundários presentes em frutas e vegetais. Os flavonoides constituem a maior classe de fenólicos vegetais, e sua estrutura química consiste em dois anéis aromáticos unidos por um heterociclo oxigenado. Os não flavonoides estão representados por dois grupos, os derivados do ácido hidroxibenzóico e os derivados do ácido hidroxicinâmico.

Dependendo do grau de hidrogenação e da substituição do heterociclo, diferenciam-se em flavonas, flavonois, flavanonas, antocianinas, antocianidinas e isoflavonoides (KARAKAYA, 2004; ANGELO e JORGE, 2007; BARCIA, 2009). Os fenólicos detectado

em alimentos, comumente estão relacionados à classe dos ácidos fenólicos, flavonoides, ligninas, estibenos, coumarinas e taninos (SHAHIDI e NACZK, 2004).

Nos alimentos, são encarregados pela cor, aroma e estabilidade oxidativa (BOBBIO e BOBBIO, 2003; SOARES, 2002; DEGÁSPARI e WASZCZYNSKYJ, 2004; ÂNGELO e JORGE, 2007). Ainda, possuem uma extensa lista de particularidades fisiológicas (anti-inflamatória, antimicrobiana, antitrombótica, vasodilatadora, dentre outras), contudo a atividade fundamental dos compostos fenólicos é conferida pela sua capacidade antioxidante em alimentos (MAJO et al., 2005; WORARATPHOKA et al., 2007).

Diversos fatores podem afetar a concentração de compostos fenólicos totais nas frutas. São eles: a espécie, variedade e o tipo de composto presente. Estudos estão sendo realizados para a quantificação e identificação desse compostos, principalmente em frutas. Pinto et al. (2008) pesquisaram a concentração de compostos fenólicos totais em morangos (*Fragaria x ananassa* Duch) de variedades cultivares e constataram oscilação de 205 a 318 mg/100 g de amostra, conforme a variedade cultivada. Estudos conduzidos por Bobinaité et al. (2012) em framboesa (*Rubus* spp.) demonstraram que o teor de concentração de compostos fenólicos totais obteve uma alta variação conforme a cultivar, com valores oscilando entre 278,6 a 714,7 mg/100 g de amostra.

A concentração de compostos fenólicos totais em frutos de jambolão foi estudada por alguns autores. Kuskoski et al. (2006) encontraram valores de 229,6 e 194,7 mg GAE/100 g em extratos etanólicos e metanólicos de polpa de jambolão, respectivamente. Os autores destacaram que esses resultados foram superiores à frutas como amora (118,9 GAE/100 g), uva (117,1 GAE/100 g) e açaí (136,8 GAE/100 g). Faria et al. (2011) obtiveram um teor fenólico um pouco inferior (148,3 mg GAE/100 g) em extratos metanólicos (80%) obtidos a partir do jambolão.

2.2.2 Antocianinas e sua estabilidade

Podemos definir as antocianinas simplesmente como um pigmento existente no reino vegetal, proporcionando diversas tonalidades de cores entre o laranja, vermelho e azul, além de dá coloração à frutas, vegetais, folhas e raízes também assume a função de bioatividade em diversos sistemas, sendo consideradas o maior grupo de pigmentos solúveis em água do reino vegetal. Conforme Lopes et al. (2007) as antocianinas (cuja palavra de origem grega significa

anthos (flor) e cyano (azul escuro) compõem um dos pigmentos mais importantes da vascularização das plantas responsáveis pelas cores laranja, rosa, vermelho, violeta e azul em flores, e frutas como uvas, cerejas, maçã vermelha, tulipas, rosas, orquídeas, entre outros.

Quimicamente, são compostos fenólicos pertencentes ao grupo dos flavonoides, sua molécula trata-se de um cation flavinium (Figura 1.2) muito reativo, com maior estabilidade em condições ácidas e capazes de se complexarem com íon metálicos. Dessa forma, as antocianinas conseguem se aderir à macromoléculas, como proteínas e polissacarídeos, e atuar como antioxidante. A coloração dessas depende, especialmente, da quantidade de hidroxilas (OH) ou metilas (CH₃) ligados ao anel B da molécula (KERAUY, 2012; FENNEMA, DAMODARAN e PARKIN, 2010; SAAVEDRA, 2008).

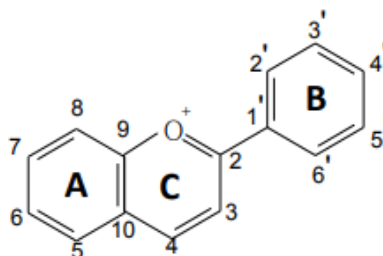


Figura 1.2. Representação da estrutura do cátion flavílio

Conforme Heleno et al. (2015) as cores vistas nas antocianinas e nas antocianidinas estão associadas à variadas condições, como por exemplo o padrão de substituição (que deriva da sucessão de combinações prováveis, levando em conta a posição e a espécie do substituinte nos anéis ou também a alternativa de glicosilação e o tipo de glicosídeo). Outros fatores incluem a presença de íons metálicos ou ácidos orgânicos naturais, o pH local do meio, a associação com outros flavonoides, a auto associação e a natureza do microambiente em que a antocianina se encontra. A posição e o número de grupos –OH ou –OCH₃ influencia a absorção eletrônica, distribuída por toda a região visível do espectro eletrônico, pois altera o número de átomos de oxigênio que podem se localizar a carga pelo sistema π .

Quando falamos de estabilidade das antocianinas estamos nos referindo à sua coloração, que segundo Constant, Stringheta e Sandi (2003) a cor das soluções de antocianinas depende de uma série de fatores como concentração, tipo de solvente, temperatura, pH, estrutura do pigmento, presença de substâncias capazes de reagir reversível ou irreversivelmente com a antocianina, entre outros. Timberlake (2009) afirma que a baixa

estabilidade durante o processamento e armazenamento está relacionada à fatores como pH, temperatura e a luz. Elas degradam facilmente em temperaturas acima de 40 °C. O efeito da temperatura ocorre por dois mecanismos: pela hidrólise da ligação glicosídica o qual resulta na formação do aglicone ou pela ruptura hidrolítica que provoca a formação de chalconas.

Tanto as antocianinas naturais, como alguns dos seus análogos sintéticos (sais de flavílio mais simples), apresentam uma reatividade química suficientemente rica em estado aquoso, abrangendo uma série de equilíbrios concomitantes decorrentes do pH do meio. Tendo efeito sobre a estrutura das antocianinas, gerando mudanças na cor. Elas mostram maior estabilidade em meio ácido. Em pH ácido, a forma predominante é a do íon que leva a coloração vermelha. Se o pH é aumentado, a perda de um próton gera a forma quinoidal de cor azul (SUGANYA, SARAVANAKUMAR e MOHANDAS, 2012).

Variadas pesquisas estudam a presença e quantidade de antocianinas totais em frutos, sendo observada uma imensa variação conforme a espécie em estudo. Por exemplo, o mamão apresenta teor de antocianinas de 1,87 mg/100 g bs (base seca) enquanto o caju 7,6 mg/100 g bs. Bobinaité et al. (2012) estudando polpa de framboesa detectaram uma grande desproporção na concentração de antocianinas (2,1 a 325,5 mg/100 g) conforme a variedade analisada, verificando que esta substância também oscila dentro de uma mesma espécie. Os autores ainda destacaram que frutos com coloração amarelas e vermelhas atingem resultados significativamente menores que aqueles de coloração preta.

O perfil de antocianina detectada nas frutas também varia conforme o tipo de fruta esudada. Nos frutos de camu-camu pode-se detectar existência da antocianina cianidina-3-glicosídeo (FRACASSETTI et al. 2013); pelargonidina e cianidina foram detectadas em morangos (PINTO et al., 2008). Já os frutos de jambolão demonstram a presença de quantidades elevadas das antocianinas delphinidina 3,5 diglicosídeo, cianidina 3,5 diglicosídeo, petunidina 3,5 diglicosídeo, delphinidina 3 glicosídeo e malvidina 3,5 diglicosídeo (BRITO et al., 2007; FARIA et al., 2011).

Além das pesquisas realizadas na polpa *in natura* também é possível encontrar na literatura dados a respeito do teor de antocianina em extratos de jambolão. Extratos etanólicos analisados por Borges (2011) apresentaram 487,7 mg/100 g de antocianinas. Correia et al. (2012) ao estudar o extrato metanólico e fazer uma pesquisa mais aprofundada detectou uma grande quantidade (90,50 mg/100 g) de cianidina.

Pesquisas realizadas por Veigas et al. (2007) em frutos de jambolão detectaram a presença de alto teor de antocianinas (230 e 229 mg/100 g). Esses valores indicam que a atividade antioxidante do extrato etanólico de jambolão, combinados à grande habilidade corante do mesmo e seus atributos singulares de solubilidade e estabilidade, podem ser utilizados como aditivo natural em alimentos e em formulações farmacêuticas.

Além de pesquisas de identificação e quantificação das antocianinas também é possível encontrar pesquisas relacionadas à estabilidade e métodos de retardo da degradação dos pigmentos antocianínicos; pode-se citar a copigmentação como um dos processos que segundo Rein (2005) além de preservar a coloração, pode aumentá-la.

A copigmentação pode ser definida como a associação entre um pigmento e outro composto orgânico (copigmento) geralmente incolor, que tem como resultado o aumento da intensidade e da estabilidade da cor das antocianinas, a qual geralmente ocorre por um aumento na absorvância e em alguns casos, uma mudança no comprimento de onda da absorvância máxima do pigmento (CAVALCANTI, SANTOS e MEIRELES, 2011; BOULTON, 2001). Flavonoides, alcaloides, aminoácidos, ácidos orgânicos, nucleotídeos, polissacarídeos, metais e até as próprias antocianinas podem ser utilizadas como copigmento. Outras substâncias, que mesmo não sendo um copigmento, podem afetar a reação de copigmentação são glicosídeos ligados, antocianinas, ácidos fenólicos, flavonoides e, em particular, derivados dos subgrupos flavonol e flavona (MAZZA e BROUILLARD, 1990; NERI, 1996; BAKOWSKA et al., 2003),

Os autores Haslam (1998) e Cavalcanti, Santos e Meireles (2011) afirmam que a copigmentação pode ocorrer por 2 meios: inter ou intramolecular. Segundo Falcão et al (2003) variáveis internas e externas podem influenciar significativamente a reação de copigmentação. Eles ainda destacam as variáveis etanol, luz, pH, temperatura, estruturas e concentrações do copigmento e da antocianina.

A copigmentação intermolecular ocorre, possivelmente, ligando a molécula de antocianinas com a do copigmento através das forças de Van der Waals e efeitos hidrofóbicos em meio aquoso, segundo Dangles, Wigand e Brouillard (1992) tendo como resultado, que eles chamaram de “empilhamento” entre a molécula de antocianina e o copigmento. Já a copigmentação intramolecular, de acordo com Brouillard (1983) acontece apenas se o pigmento e o copigmento forem componentes da mesma molécula, ou seja, quando o

cromóforo da antocianina e o copigmento (resíduo de ácido cinâmico) estão covalentemente ligados ao mesmo resíduo de açúcar.

2.3 Corantes em alimentos

No regulamento técnico número 540 da ANVISA (BRASIL, 1997) que delibera sobre aditivos alimentares, encontram-se as definições, classificações e empregos dos aditivos. O mesmo descreve aditivo alimentar como qualquer ingrediente adicionado intencionalmente aos alimentos, sem propósito de nutrir, mas modificar as características físicas, químicas, biológicas ou sensoriais, durante a fabricação, processamento, preparação, tratamento, embalagem, acondicionamento, armazenagem, transporte ou manipulação de um alimento. Brasil (2007) define corantes alimentícios como aditivos alimentares acrescentados propositadamente nos alimentos com a intenção de possibilitar e/ou intensificar sua cor transformando a aparência sensorial do produto mais agradável aos olhos do consumidor final.

Pode-se classificar os corantes de diversas formas, sendo a mais comum apresentada na Figura 1.3.

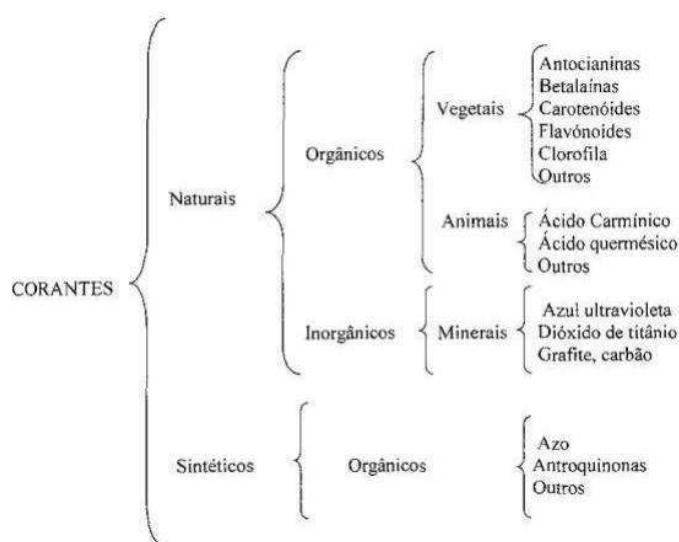


Figura 1.3. Esquema da classificação dos corantes

Fonte: adaptado de (BRASIL, 1977)

Figura 1.3 – Esquema da classificação dos corantes

Os corantes são acrescentados aos alimentos, especialmente, para reestabelecer a aparência original (afetada no decorrer das etapas de processamento, de estocagem, de embalagem ou de distribuição), para fazer com que o alimento fique visualmente mais atraente (auxiliando assim na identificação do aroma) para conceder cor aos produtos incolores e para reforçar as cores presentes nos alimentos (CONSTANT, STRINGHETA e SANDI, 2002).

Segundo Veloso (2012) há critérios técnicos para se utilizar corantes:

- I. Restaurar a cor dos produtos cuja coloração natural é afetada ou destruída pelos processos de transformação, embalagem, estocagem, e/ou distribuição e cujo aspecto visual encontra se prejudicado;
- II. Uniformizar a cor dos alimentos produzidos a partir de matérias primas de origem diversa;
- III. Conferir cor a alimentos incolores e/ou reforçar as cores já presentes nos alimentos.

Por conta da variedade de substâncias com poder corante, a relação dos corantes autorizados em cada país difere consideravelmente. Em virtude do aumento no número de substâncias com poder corante e de sua utilização estendida aos alimentos e bebidas, é preciso o controle de suas aplicações com uma maior preocupação com possíveis efeitos à saúde humana (PRADO e GODOY, 2003).

2.3.1. Corantes sintéticos

Os corantes sintéticos são obtidos por intermédio de síntese química e possuem composição identificada pelo grupamento cromóforo, cujas classes se dividem em corantes azo, largamente utilizados na indústria (HUNGER, 2003), os corantes triarilmetanos, azo piralizona, xantenos, quinolinas e índigos (MACRAE et al., 1993; SOCACIU, 2007). Corantes sintéticos são empregados nas indústrias de processamento de alimentos. Há muita apreensão a respeito do uso desses, devido a sua relação com o prefixo “químicos”, estando fundamentada no uso histórico de corantes derivados do petróleo que causam ou aumentam o risco de câncer. Isso tem causado a procura por produtos naturais (CRAIG, 2011). Esses são julgados como os aditivos mais genotóxicos, especialmente os que fazem parte do grupo “Azo”, um derivado nitroso apto de promover reações de hipersensibilidade e é alvo de

estudos de mutagênese e carcinogênese por gerar, depois de ser metabolizado pela microflora intestinal, amina aromática e ácido sulfanílico, compostos com elevada capacidade cancerígenas (MOUTINHO et al., 2007; FREITAS, 2012).

Gomes (2012) indica que os corantes mais utilizados em alimentos são: amarelo crepúsculo, amarelo, vermelho ponceau R4, azorrubina e vermelho 40, e estão presentes em diversos alimentos como sucos artificiais, balas, iogurtes, refrigerantes e outros alimentos coloridos artificialmente.

Boa parte da população mundial possui alguma reação desfavorável à tartrazina, especialmente quando consumida prematuramente antes de um ano de idade. Em diversos países da União Europeia a tartrazina não é permitida por conta das suas ações prejudiciais. No entanto, no Brasil, esse é um dos corantes mais utilizados em alimentos, sendo encontrado em grande parte dos produtos industrializados (DALL'AGNOL, 2013).

A ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) com o objetivo de reduzir os perigos à saúde humana, promulgou a Resolução nº 4 (BRASIL, 1988) no qual determina a utilização e os limites máximos de somente onze corantes artificiais aceitos no país para alimentos e bebidas. São eles: Amarantho, Vermelho de Eritrosina, Vermelho 40, Ponceau 4R, Amarelo Crepúsculo, Amarelo Tartrazina, Azul de Indigotina, Azul Brilhante, Azorrubina, Verde Rápido e Azul Patente V (BRASIL, 2013).

Apesar disso, industrialmente os corantes sintéticos demonstram superioridade em comparação aos naturais por apresentarem ampla gama de cores, possuírem uma estabilidade maior frente a algumas condições, como pH, luz e temperatura, e por apresentarem alto poder de absorção e menor custo de produção (NETTO, 2009).

2.3.2 Corantes naturais

Os corantes naturais podem ser categorizados em três principais grupos: as substâncias heterocíclicas com estrutura tetra-pirrólica, que compreendem as clorofilas existentes em vegetais, o heme e as bilinas presentes em animais; as substâncias de estrutura isoprenoide, correspondente aos carotenoides, existentes particularmente em vegetais; e os compostos heterocíclicos incluindo o oxigênio como os flavonoides, que são encontrados exclusivamente em vegetais. Além desses, há outras duas classes de corantes existente somente em vegetais:

as betalaínas que são compostos nitrogenados e os taninos, que unem variados compostos de estruturas amplamente variáveis (BOBBIO e BOBBIO, 2003).

A ANVISA informa na resolução de nº 44 , que os corantes naturais liberados para uso no Brasil são: açafrão, ácido carmínico, antocianinas, cacau, carmim, carotenoides (alfa caroteno, 15 beta caroteno, gama caroteno, licopeno, bixina, norbixina), carvão, clorofila, clorofila cúprica, sal de amônio de clorofila cúprica, sal de potássio de clorofila cúprica, sal de sódio de clorofila cúprica, cochonilha, cúrcuma, curmina, hemoglobina, índigo, páprica, riboflavina, urzela (orceína sulfonada) e urucum, vermelho de beterraba, xantofilas (cantaxantina, criptoxantina, flavoxantina, luteína, rodoxantina, rubixantina, violaxantina) (BRASIL, 2001).

Corantes retirados de fontes naturais, além de desempenhar a finalidade, propicia cor aos alimentos, possuem atividades biológicas relevantes e efeitos benéficos para a saúde. Geralmente são compostos bioativos e estão ligados à atividade antioxidante, a proteção contra o dano oxidativo aos componentes celulares, efeitos anti-inflamatórios e prevenção de doenças crônicas não transmissíveis. Indícios científicos sobre as ações biológicas desses são detectadas em in vitro (CACACE e MAZZA, 2002; VALLS et al., 2009; PAIK et al., 2012; HASLER, 2000; LAJOLO, 2002).

Constant, Stringheta e Sandi (2002) declaram que os corantes naturais mais utilizados na indústria de alimentos são: extratos de urucum, carmim de cochonilha, curcumina, betalaínas e antocianinas. Essas antocianinas constituem, em conjunto com os carotenóides, o maior tipo de compostos coloridos do reino vegetal. São vastamente encontradas em flores, frutos e outras plantas superiores, sendo ingeridas pelo ser humano desde dos primórdios e obtidas em amplo número de espécies de plantas, algumas das quais já foram experimentadas como fonte industrial em potencial.

As antocianinas são evidenciadas por conceder coloração vermelha, roxa e azul. Como atributo de sua solubilidade, por ser de natureza polar, elas são solúveis em água ou solventes orgânicos polares. No tocante a absorvidade a faixa de absorbância oscila de 506 nm (laranja) para derivados de pelargonidina até 534 nm (púrpura), para malvidina, delphinidina e petunidina. Sua estabilidade em pequenos valores de pH é extremamente acometida, pois elas inclinam-se e polimerizam-se com outros polifenóis ou carbonilas reativas (MACRAE et al., 1993). Dentre as antocianinas mais comuns destacam-se a pelargonidina, cianidina, delphinidina, malvidina, peonidina e petunidina (BOBBIO e BOBBIO, 2003).

O pequeno uso dos corantes naturais se dá por conta da baixa solubilidade em água; instabilidade à luz solar; obstáculos de obtenção; elevado custo e necessidade de altas concentrações para se conseguir o mesmo resultado que os corantes artificiais (VENTURINI FILHO, 2005; DAMODARAN, PARKIN e FENNEMA, 2010).

3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGOSTINI, C. T. S. C.; SILVA, D.B. **Jambolão: a cor da saúde**. Artigo em Hypertexto. 2008. Disponível em: <http://www.infobibos.com/Artigos/2008_1/Jambolao/index.htm>. Acesso em: 28 de agosto de 2016.

ÂNGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos Uma breve revisão. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 66, n. 1, p. 19, 2007.

AYYANAR, M.; SUBASH BABU, P.; IGNACIMUTHU, S. *Syzygium cumini* (L.) Skeels, a novel therapeutic agent for diabetes: Folk medicinal and pharmacological evidences. **Complementary Therapies in Medicine**, v. 21, p. 232-243, 2013.

AZMIR, J.; ZAIDUL, I. S. M.; RAHMAN, M. M.; SHARIF, K. M.; MOHAMED, A.; SAHENA, F.; JAHURUL, M. H. A.; GHAFOR, K.; NORULAINI, N. A. N.; OMAR, A. K. M. Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 117, n. 4, p. 426-436, 2013.

BAKOWSKA, A.; KUCHARSKA, A. Z.; OSZMIANSKI, J. The effects of heating, UV irradiation, and storage on stability of the anthocyanin polyphenol copigment complex, **Food Chemical**, v. 81, n. 3, p. 349-355, 2003

BALASUNDRAM, N.; SUNDRAM, K.; SAMMAN, S. Phenolic compounds in plants and agri industrial by products: antioxidant activity, occurrence, and potential uses. **Food Chemistry**, v. 99, n. 1, p. 191-203, 2006.

BALIGA, M.; BHAT, H.; BALIGA, B.; WILSON, R.; PALLATY, P. Phytochemistry traditional uses and pharmacology of *Eugenia jambolana* Lam. (Black Plum): A review. **Food Research International**, v. 44, p. 1776-1789, 2011.

BANERJEE, A.; DASGUPTA, N.; DE, B. In vitro study of antioxidant activity of *Syzygium cumini* fruit. **Food Chemistry**, v. 90, p. 727-733, 2005.

BARCIA, M. T. **Composição centesimal e de fitoquímicos em jambolão (*Syzygium cumini*)**. 2009. 69 p. UFPel: Pelotas. Dissertação Mestrado.

BASTOS, C.; BARROS, L.; DUEÑAS, M.; CALHECHA, R. C.; QUEIROZ, M. J. R. P.; SANTOS BUELGA, C.; FERREIRA, I. C. F. R. Chemical characterization and bioactive properties of *Prunus avium* L.: the widely studied fruits and the unexplored stems. **Food Chemistry**, v. 173, p. 1045-1053, 2015.

BENHERLAL, P. S.; ARUMUGHAN, C. Chemical composition and in vitro antioxidant studies on *Syzygium cumini* fruit. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 87, p. 2560-2569, 2007.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução à química de alimentos**. 3 ed. Livraria Varela, 2003.

BOBINAITÉ, R.; VISKELIS, P.; VENSKUTONIS, P. R. Variation of total phenolics, anthocyanins, ellagic acid and radical scavenging capacity in various raspberry (*Rubus* spp.) cultivars. **Food Chemistry**, v. 132, p. 1495-1501, 2012.

BORGES, K. C. **Estudo das características físico químicas e funcionalidade de bagaços de frutas tropicais desidratados em leite de jorro**. 2011. 158 p. UFRN: Natal. Dissertação Mestrado.

BOULTON, R. The copigmentation of anthocyanins and its role in the color of red wine: A Critical Review. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 52, n. 2, p. 67-80, 2001.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Portaria 540, de 27 de outubro de 1997. Aprova o Regulamento Técnico: Aditivos Alimentares definições, classificação e emprego**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 1997.

BRASIL. Ministério da saúde. Portal da saúde. **Vigilância de doenças crônicas não transmissíveis**. 2013 Disponível em: <<http://portalsaude.saude.gov.br/portalsaude/>>. Acesso em: 10 de agosto de 2016.

BRASIL. Resolução nº 4, de 24 de novembro de 1988. **Aprova revisão das Tabelas I, III, IV e V referente a Aditivos Intencionais, bem como os Anexos I, II, III e VII, todas do Decreto n.º 55.871, de 26 de março de 1965**. D.O.U. Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 19 de dezembro de 1988.

BRASIL. Resolução nº 44 de 1977. **Considera corante a substância ou a mistura de substâncias que possuem a propriedade de conferir ou intensificar a coloração de alimento(e bebida)**. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, 01 de fevereiro de 1978.

BRITO, E.; ARAUJO, M.; ALVES, R.; CARKEET C.; CLEVIDENCE, B.; NOVOTNY, J. Anthocyanins present in selected tropical fruits: acerola, jambolão, jussara e guajiru. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 9389-9394, 2007.

BROUILLARD, R. The in vivo expression of anthocyanin colour in plants. **Phytochemistry**, v. 22, n. 6, p. 311-323, 1983.

CAPRISTE, G. H.; ROTSTEIN, E. Prediction of sorptional equilibrium data for starchcontaining foodstuffs. **Journal of Food Science**, v. 47, n. 5, p. 1501-1507, 1982.

CAVALCANTI, R. N.; SANTOS, D. T.; MEIRELES, M. A. A. Nonthermal stabilization mechanisms of anthocyanins in model and food systems – an overview. **Food Research International**, v. 44, n. 32, p. 499-509, 2011.

CHAUDHARY, B.; MUKHOPADHYAY, K. *Syzygium cumini* (L.) skeels: A potential source of nutraceuticals. **International Journal of Pharmacy and Biological Sciences**, v. 2, n. 1, p. 46-53, 2012.

CONSTANT, P. B. L.; STRINGHETA, P. C.; SANDI, D. Corantes alimentícios. **Boletim Centro de Pesquisa Processamento Alimentos**, v. 20, n. 2, p. 203-220, 2002.

CORREIA, R. T. P.; BORGES, K. C.; MEDEIROS, M. F.; GENOVESE, M. I. Bioactive compounds and phenolic linked functionality of powdered tropical fruit residues. **Food Science and Technology International**, v.18, n. 6, p. 539-547, 2012.

COSTA, A. G. V.; GARCIA DIAZ, D. F.; JIMENEZ, P.; SILVA, P. I. Bioactive compounds and health benefits of exotic tropical red–black berries. **Journal of Functional Foods**. v. 5, n. 2, p. 539-549, 2013.

COULTATE, T. P. **Alimentos: a química de seus componentes**. 3. ed. Porto Alegre: Artmed, 2004. 368 p.

CRAIG, A. M. D. Natural colorants as bioactive agents in functional foods. In: BIDLACK, R. L.; RODRIGUES, W, R. **The impact of dietary regulation of gene function on human disease**. Boca Raton: CRC Press, p. 351-362, 2011.

DALL'AGNOL, R. P. A Utilização de corantes artificiais em produtos alimentícios no Brasil/ The utilization of artificial colorings in alimentary products in Brazil. In: Simpósio Internacional de Inovação Tecnológica, 4., 2013, Aracaju. **Anais...** Aracaju: SIMTEC, 2013. p. 26-37.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos**. Fennema. 4.ed. Porto Alegre: Artmed, 2010. 900 p.

DANGLES, O; SAITO, N.; BROUILLARD, R. Anthocyanin Intramolecular copigment effect. **Phytochemistry**, v. 34, n. 1, p. 119-124, 1993.

DEGÁSPARI, C. H., WASZCZYNSYJ, K. N. Propriedades antioxidantes de compostos fenólicos. **Visão Acadêmica**, v. 5, n. 1, p. 33-40, 2004.

DEMBITSKY, V. M.; POOVARODOM, S. LEONTOWICZ, H.; LEONROWICZ, M.; VEARASILP, S.; TRAKHTENBERG, S.; GORINSTEIN, S. The multiple nutrition properties of some exotic fruits: Biological activity and active metabolites. **Food Research International**, v. 44, p. 1671-1701, 2011.

DONADIO, L. C. **Dicionário das frutas**. Jaboticabal, 2007. 300 p.

FARIA, A. F.; MARQUES, M. C.; MERCADANTE, A. Z. Identification of bioactive compounds from jambolão (*Syzygium cumini*) and antioxidant capacity evaluation in different pH conditions. **Food Chemistry**, v. 126, n. 4, p. 1571-1578, 2011.

FRACASSETTI, D.; COSTA, C.; MOULAY, L.; TOMÁS BAGBERÁN, F. A. Ellagic acid derivatives, ellagitannins, proanthocyanidins and other phenolics, vitamin C and antioxidante capacity of two powder products from camu camu fruit (*Myrciaria dubia*). **Food Chemistry**, v. 139, p. 578-588, 2013.

FREITAS, A. S. Tartrazina: Uma revisão das propriedades e análises de quantificação. **Acta Tecnológica**, v. 7, n. 2, p.65-72, 2012.

GOMES, L. M. M. **Inclusão de carotenoides de pimentão vermelho em ciclodextrinas e avaliação da sua estabilidade, visando aplicação em alimentos**. 2012. 108 p. UENF: Niterói. Dissertação Mestrado

HASLAM, E. **Practical polyphenolics. From structure to molecular recognition and physiological action**, Cambridge University Press: Cambridge, UK, 1998; cáp. 6, p. 262.

HASLER, C.M. The changing face of functional foods. **Journal American College Nutrition**, v. 19, n. 5, p. 499-506, 2000.

HELENO, S. A.; MARTINS, A.; QUEIROZ, M. J. R. P.; FERREIRA, I. C. F. R. Bioactivity of phenolic acids: metabolites *versus* parent compounds – A review. **Food Chemistry**, v. 173, p. 501-513, 2015.

HUNGER, K. **Industrial dyes: Chemistry, properties, applications**. Frankfurt, Germany. Weinheim: Wiley VHC, 2003. 660 p.

JULIANO, F. F.; SILVA, P. P. M.; CASEMIRO, R. C.; COSTA, M. H.; SPOTO, M. H. F. Polpa de camu-camu liofilizada e armazenada em diferentes embalagens. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 8, p. 1374-1384, 2014.

KARAKAYA, S. Bioavailability of phenolic compounds. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 44, n. 6, p. 453-464, 2004.

KUSKOSKI, E. M.; ASUERO, A. G.; MORALES, M. T.; FETT, R. Frutos tropicais silvestres e polpas de frutas congeladas: atividade antioxidante, polifenóis e antocianinas. **Ciência Rural**, v. 36, n. 4, p. 1283-1287, 2006.

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

LAJOLO, F. **Alimentos funcionais: Aspectos científicos e normativos, dieta e saúde**. 2002. 8 p.

LEE, J.; DURST, R. W.; WROLSTAD, R. E. Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: Collaborative study. **Journal AOAC Internacional**, v. 88, n. 5, p. 1269-1278, 2005.

LOPES, T.; XAVIER, M. F.; QUADRI, M. G. N; QUADRI, M. B. Antocianinas: Uma breve revisão das características estruturais e da estabilidade. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 13, n. 3, p. 291-297, 2007.

MACRAE, R.; RONINSON, R. K.; SDLER, M. J. **Encyclopaedia of Food Science, Food Technology and Nutrition**. v.2, Ed Academic Press, 1993.

MAJO, D.; GIAMMANCO, M.; LA GUARDIÃ, M.; TRÍPOLI, E.; GIAMMANCO, S.; FINOTTI, E. Flavanones in citrus fruit: Structure antioxidant activity relationships. **Food Research International**, v. 38, p. 1161-1166, 2005.

- MARTINS, S.; MUSSATTO, S. I.; MARTÍNEZ AVILA, G.; MONTAÑEZ SAENZ, J.; AGUILAR, C. N.; TEIXEIRA, J. A. Bioactive phenolic compounds: Production and extraction by solid state fermentation. A review. **Biotechnology Advances**, v. 29, n. 3, p. 365-373, 2011.
- MAZZA, G.; BROUILLARD, R. The mechanism of copigmentation of anthocyanins in aqueous solutions, **Phytochemistry**, v. 29, p. 1097-1102, 1990.
- MIGLIATO, K. F.; BABY, A. R.; ZAGUE, V.; VELASCO, M. V. R.; CORRÊA, M. A.; SACRAMENTO, L. V. S.; SALGADO, H. R. N. Ação farmacologia de *Syzygium cumini* (L.) Skeels. **Acta Farmacêutica Bonaerense**, v. 25, p. 310-304, 2006.
- MIGLIATO, K. F.; MOREIRA, R. R. D.; MELLO, J. C. P.; SACRAMENTO, L. V. S.; CORRÊA, M. A.; SALGADO, H. R. N. Controle da qualidade do fruto de *Syzygium cumini* (L.) Skeels. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 17, n. 1, p. 94-101, 2007.
- MOO HUCHIN, V. M.; ESTRADA MOTA, I.; ESTADA LEÓN, R.; CUEVAS GLORY, L.; ORTIZ VÁZQUEZ, E.; VARGAS, M. L. V.; BETANCUR ANCONA, D.; SAURI DUCH, E. Determination of some physicochemical characteristics, bioactive compounds and antioxidant activity of tropical fruits from Yucatan, México. **Food Chemistry**, v. 152, p. 508-515, 2014.
- MOUTINHO, I. L. S.; BERTGES, L. C.; ASSIS, R. V. C. Prolonged use of food dye tartrazine and its effects on the gastric mucosa of wistar rats. **Brazilian Journal of Biology**, v. 67, n. 1, p. 141-145, 2007.
- NERI, R.; BOULTON, R. B.. The assessment of copigmentation in red wines from the 1995 harvest. **Annual Meeting of the American Society for Enology and Viticulture**, Reno, 1996.
- NETTO, R. C. M. Dossiê corantes. **Food Ingredients Brasil**, v. 2 n. 9, p. 40-59, 2009.
- PAZ, M.; GÚLLON, P.; BARROSO, M. F.; CARVALHO, A. P.; DOMINGOS, V. F.; GOMES, A. M.; BECKER, H.; LONGHINOTTI, E.; DELERUE MATOS, C. Brazilian fruit pulps as functional foods and additives: evaluation of bioactive compounds. **Food Chemistry**, v. 172, p. 462-468, 2015.
- PINTO, M. S.; LAJOLO, F. M.; GENOVESE, M. I. Bioactive compounds and quantification of total ellagic acid in strawberries (*Fragaria x Ananassa* Duch). **Foods Chemistry**, v. 107, p. 1629-1635, 2008.
- RAMYA, S.; NEETHIRAJAN, K.; JAYAKUMARARAJ, R. Profile of bioactive compounds in *Syzyum cumini* - A review. **Journal of Pharmacy Research**, v. 5, n. 8, p. 4548-4553, 2012.
- RAO, A. V.; RAO, L. G. Carotenoids and human health. **Pharmacological Research**, v. 55, p. 207-216, 2007.

REIN, M. J. **Copigmentation reactions and color stability of berry anthocyanins.** University of Helsinki, Department of Applied Chemistry and Microbiology. 2005. Dissertation

ROCHA, M. S. **Compostos bioativos e antioxidantes (*in vitro*) de frutos do cerrado Piauiense.** 2011. 93 p.. UFPI: Piauí. Dissertação Mestrado

RUFINO, M. S. M. **Propriedades funcionais de frutas tropicais brasileiras não tradicionais.** 2008. 263 p. UFERSA: Mossoró. Tese Doutorado

SÁ, A. P. C. S. **Potencial antioxidante e aspectos químicos e físicos das frações comestíveis (polpa e casca) e sementes de jamelão (*Syzygium cumini*, L. Skeels).** 2008. 88 p. UFRRJ: Rio de Janeiro. Dissertação Mestrado

SANTOS, W. O. **Extração de compostos bioativos da polpa de jabolão (*Syzygium cumini* Lamark) com CO₂ supercrítico.** 2015. 68 p. UFPA: Belém. Dissertação Mestrado

SHAHIDI, F.; NACZK, M. **Food phenolics: Sources, chemistry, effects and applications.** 1^oed. Lancaster: Technomic Publishing Co, Inc., 1995. 331 p.

SHAHIDI, F.; NACZK, M. **Phenolics in food and nutraceuticals.** New York: CRC Press, 2004.

SILVA, G. J. F. **Formulação, estabilidade e caracterização de corantes de antocianinas extraídas das cascas de mangostão (*Garcinia mangostana* L.) e Jabuticaba (*Myrciaria spp.*).** 2010. 105 p. UFC: Fortaleza. Dissertação Mestrado

SILVA, L. C. **Processamento de alimentos.** Boletim Técnico. Universidade Federal do Espírito Santo. 2006.

SILVA, M. L. C.; COSTA, R. S.; SANTANA, A. dos S.; KOBLITZ, M. G. B. Compostos fenólicos, carotenoides e atividade antioxidante em produtos vegetais. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 3, p. 669-682, 2010.

SILVA, M.; SOUZA, V.; THOMAZINI, M.; SILVA, E.; SMANIOTTO, T.; CARVALHO, R.; GENOVESE, M.; FAVARO TRINDADE, C. Use of the jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) depulping residue to produce a natural pigment powder with functional properties. **LWT – Food Science and Technology**, v. 55, p. 203-209, 2014.

SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**, v. 15, n. 1, p. 71-81, 2002.

SOCACIU, C. **Food colorants: Chemical and functional properties.** CRC Press. 2007.

SOUSA, M. M. **Compostos bioativos e atividade antioxidante do fruto e do licor de jamelão (*Syzygium cumini*).** 2012, 115 p. UFPI: Teresina. Dissertação Mestrado

SOUZA, V. R. de; PEREIRA, P. A. P.; QUEIROZ, F.; BORGES, S. V.; CARNEIRO, J. D. S. Determination of bioactive compounds, antioxidant activity and chemical composition of Cerrado Brazilian fruits. **Food Chemistry**, v. 134, p. 381-386, 2012.

TACO - **Tabela de Composição de Alimentos**. NEPA - Núcleo de estudos e pesquisas em alimentos/ UNICAMP. 4ª ed. Revisada e ampliada. Ed. Fodepal, Campinas. 2011.

VEIGAS, J. M.; NARAYAN, M. S.; LAXMAN, P. M.; NEELWARNE, B. Chemical nature, stability and bioefficacies of anthocyanins from fruit peel of *Syzygium cumini* Skeels. **Food Chemistry**, v. 105, p. 619-627, 2007.

VENTURINI FILHO, W. G. **Tecnologia de bebidas**. São Paulo: Editora Edgard Blücher. 1ª edição, 2005.

VIZZOTTO, M.; FETTER, M. R. **Jambolão: O poderoso antioxidante**. Cultivar, 2009.

VIZZOTTO, M.; PEREIRA, M. C. Caracterização das propriedades funcionais do jambolão. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento**. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2008.

WORARATPHOKA, J.; INTARAPICHET, K.; INDRAPICHET, K. Phenolic compounds and antioxidative properties of selected wines from the northeast of Thailand. **Food Chemistry**, v. 104, n. 4, p. 1485-1490, 2007.

CAPÍTULO II

ARTIGO 1

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO JAMBOLÃO (*Syzygium cumini*) E ESTUDO DO COMPORTAMENTO CINÉTICO DE EXTRAÇÃO DAS ANTOCIANINAS DOS FRUTOS DE JAMBOLÃO

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO JAMBOLÃO (*Syzygium cumini*) E ESTUDO DO COMPORTAMENTO CINÉTICO DE EXTRAÇÃO DAS ANTOCIANINAS DOS FRUTOS DE JAMBOLÃO

RESUMO: O jambolão é um fruto pouco explorado comercialmente, mas bastante conhecido no meio acadêmico pela sua quantidade de compostos bioativos. Uma alternativa para a exploração desse fruto é o processamento da sua polpa para a produção de extrato ricos em antocianinas, que pode ter aplicabilidade tanto na indústria alimentícia como farmacêutica. Portanto, objetivou-se neste presente trabalho caracterizar a polpa do jambolão quanto aos parâmetros de composição físico-química (teor de água, atividade de água, cinzas, ° brix, acidez total titulável, antocianinas, e cor) e as realizações de ensaios a respeito da extração das antocianinas com foco nos parâmetros de cor e comportamento das mesmas durante os quatro experimentos cinéticos em diferentes frequências de agitação do meio (0, 50, 100 e 150 rpm) e estudar o comportamento cinético de extração das antocianinas enfatizando na cor ou com ênfase na cor. Observou-se que quanto maior for a frequência de agitação, mais rapidamente teremos mudanças de coloração do meio, da mesma forma ocorre com as antocianinas, frequências de agitação elevadas fazem com que a extração atinja o pico de maneira mais breve.

Palavras chave: jambolão, antocianinas, extração

PHYSICAL CHEMICAL CHARACTERIZATION OF JAMBOLÃO (*Syzygium cumini*) AND STUDY OF THE KINETIC BEHAVIOR OF ANTOCYANINE EXTRACTION OF JAMBOLÃO'S FRUITS

ABSTRACT: *Syzygium cumini* is a fruit little explored commercially, but is well known in academia for its amount of bioactive compounds. An alternative for the exploitation of this fruit is the processing of its pulp for the anthocyanin extract production, which may have applicability in both the food and pharmaceutical industries. Therefore, the present work had as objective to characterize the pulp of the *Syzygium cumini* as to the physical chemical composition (water content, water activity, ash, ° brix, titratable total acidity, anthocyanins, and color parameters). In addition to the experimental realizations regarding anthocyanin extraction with focus on the color parameters and behavior of the antokinins during the four kinetic experiments at different medium stirring frequencies (0, 50, 100 and 150 rpm). It has been observed that the higher the stirring frequency the more rapidly we will have color

changes of the medium, as with anthocyanins, high stirring frequencies cause the extraction to reach the peak more briefly.

Key-words: *Syzygium cumini*, anthocyanins, extraction

1. INTRODUÇÃO

O jambolão (*Syzygium cumini*) é um fruto comestível, de uma árvore tropical encontrada na África Oriental, regiões quentes dos Estados Unidos da América e na América do Sul. No Brasil pode ser vista em diversas regiões. Possui diversos nomes científicos *Eugenia jambolana amarck*, e *Eugenia cumini* (L.) Druce; (Família: Myrtaceae), também conhecido popularmente como jamelão, jamun, jamman, ameixa preta indiana, ameixa java, oliveira ou azeitona preta, por lembrar bastante a mesma, com apenas uma semente grande e roxa e tem um sabor amargo, é rica em antocianinas, especialmente em sua casca (AYYANAR e SUBASH BABU, 2012; BALIGA, et al., 2011; SAH e VERMA, 2011; RODRIGUES et al., 2015; SARI, SETIAWAN, e SISWOYO, 2015)

A parte comestível dos frutos geralmente contém quantidades consideráveis de nutrientes e fitoquímicos, tais como ácidos orgânicos, açúcares, vitaminas, polissacarídeos, polifenóis e minerais importantes, sua polpa do jambolão é uma fonte de compostos fenólicos como os flavonóides e os ácidos fenólicos (DE LA ROSA, ALVAREZ PARILLA e GONZÁLEZ AGUIAR, 2010; DONADO PESTANA et al., 2015 REYNERTSON ET AL., 2008; FARIA ET AL., 2011; TAVARES ET AL., 2016). Devido a esses fatores ela possui forte potencial antioxidante e antienotóxico (BALIGA et al., 2011).

Diversos autores estudaram a extração de antocianinas em frutas ricas com esta substâncias (CACACE e MAZZA, 2003; CISSÉ et al., 2012; BUCIC KOJIC et al., 2007, ESPINOZA PEREZ et al., 2007; GARCIA PEREZ et al., 2010; D’ALESSANDRO et al., 2014; RUIZ et al., 2011; TAO et al., 2014; BONFIGLI et al., 2017). O estudo das variáveis como concentração de polpa, frequência de agitação, dentre outras influencia do processo podem otimizar o processo de extração. Portanto, objetivou-se neste trabalho, caracterizar físico-quimicamente a polpa de jambolão e investigar os efeitos da frequência de rotação sobre a extração de antocianina dos mesmos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A extração foi conduzida na Unidade Acadêmica de Física e as análises realizadas no Laboratório de Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas (LAPPA) na Unidade Acadêmica de Engenharia Agrícola (UAEA) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), PB.

2.1. Obtenção e processamento da matéria-prima

Os frutos de jambolão (*Syzygium cumini*) foram adquiridos em uma propriedade rural do município de Campina Grande, PB, sendo selecionados quanto a aparência, ausência de injúrias, podridões e cheiro característico de deterioração.

Os frutos foram lavados para remoção de impurezas superficiais, enxaguados em água corrente. A sanitização ocorreu através da imersão dos frutos em solução de hipoclorito de sódio a 200 mg L^{-1} (cloro livre) por 20 min. Em seguida, foram imersos em água potável para o enxágue.

Os frutos foram despulpados em despulpadeira industrial, para retirada das sementes. O produto obtido foi acondicionado em embalagens de polietileno e em seguida congelados, e mantidos sob congelamento até o momento da secagem.

2.2. Caracterização físico-química da polpa

As análises realizadas nas amostras de polpa do jambolão, foram: potencial hidrogeniônico (pH); acidez total titulável (ATT); cinzas; sólidos solúveis (SST); relação SST/ATT

A cor da polpa foi determinada em colorímetro *HunterLab*. Os valores de cor foram expressos de acordo com o sistema de coordenadas CIELAB, na qual as variáveis L^* (luminosidade), a^* (componente vermelho verde) e b^* (componente amarelo azul) foram utilizadas para o cálculo da tonalidade cromática (h°) e saturação da cor (C^*).

2.3. Obtenção do extrato

2.3.1. Secagem da polpa

Para se obter amostras com o mesmo teor de água para todos os estudos de extração, todo o produto obtido foi descongelado, depois seco à 40 °C em uma estufa com circulação de ar, durante 48 h. A polpa seca obtida, com 12% de teor de água, foi armazenada hermeticamente em sacos de polietileno à temperatura ambiente, sob o abrigo da luz, até o momento de sua utilização. Após a secagem o material foi peneirado, e observou-se que o produto final obtido era composto de grânulos, com geometria aproximadamente esférica. Os raios de 30 grânulos foram medidos com um micrômetro, possibilitando estimar o raio médio da esfera equivalente a esses grânulos.

2.3.2. Cinética de extração

Para a extração do corante do jambolão utilizou-se a proporção de 1 parte de fruto 20 partes do solvente constituído por álcool etílico 70% acidificado com ácido clorídrico a pH 3,0. A temperatura de extração foi fixada em 35 °C, para a determinação da melhor rotação de extração realizou-se um estudo cinético com quatro frequências distintas (0, 50, 100 e 150 rpm) em intervalos de tempo específicos (0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, ..., 120 e 130 min), utilizando-se a incubadora com agitação da marca Tecnal®, modelo TE 421 onde foram recolhidos 5 mL da solução para análise, no qual se avaliou a concentração de antocianinas totais e cor.

Para determinação de antocianinas, empregou-se o método descrito por Francis (1982). Realizou-se leitura em espectrofotômetro UV-Vis com comprimento de onda de 535 nm. O “branco” foi composto apenas da solução de etanol-HCl (1,5 N). A cor da polpa foi determinada em colorímetro *HunterLab*. Os valores de cor foram expressos de acordo com o sistema de coordenadas CIELAB, no qual as variáveis L* (luminosidade), a* (componente vermelho verde) e b* (componente amarelo azul) foram utilizados para calcular a diferença total de cor (ΔE) e saturação da cor (C^*).

Para análise estatística dos dados foram usados delineamento inteiramente casualizado (DIC) no software ASSISTAT versão 7.7 Beta (SILVA e AZEVEDO, 2009), com uso da comparação entre médias por meio do teste Tukey.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização da polpa do jambolão

A caracterização físico-química das matérias-primas utilizadas para a formulação de produtos alimentícios é de grande relevância, por revelar como proceder o processamento. Na Tabela 2.1 estão descritos os resultados médios das triplicatas analíticas encontrados para a polpa de jambolão.

O teor de água obtido na polpa foi de 84,78 g/100 g, percebe-se assim, que o maior componente da polpa de jambolão é a água, o que já era esperado devido o material analisado ser *in natura*. De acordo com Cecchi (2003) frutas geralmente apresentam em média de 65 a 95 g/100 g de teor de água. Correia et al. (2015) relatam para o jambolão, o teor médio de umidade de 81,72 g/100 g, valor este similar ao encontraram neste estudo para a polpa de jambolão. Já Junqueira et al. (2015), ao analisar o jambolão da região de Minas Gerais, encontraram o valor máximo de 54,77 g/100 g, de teor de água, valor este inferior ao encontrado neste experimento, diversos fatores podem afetar o teor de umidade sendo o principal o grau de maturação que o fruto se encontra

A atividade de água (a_w) e o teor de água são parâmetros importantes na conservação de alimentos. O teor de água demonstra a quantidade total de água, já a atividade de água é um índice do teor de água livre do alimento, disponível para o crescimento microbiano e para as reações químicas e enzimáticas (RIBEIRO e SERAVALLI, 2007). Os valores obtidos para a polpa de jambolão estão fora da faixa para alimentos secos e estáveis do ponto de vista microbiológico, apresentando 0,9677 de atividade água o que indica uma perecibilidade muito alta, explicando-se assim, por que os frutos se deterioram com maior facilidade.

Tabela 2.1 – Caracterização da polpa de jambolão

Composição	Polpa de jambolão
Teor de água	84,7875 ± 0,15
Atividade de água	0,9677 ± 0,03
	0,6997 ± 0,01
° Brix	10,0000 ± 0,00
Acidez total titulável	3,2108 ± 0,08
Relação SST/ATT	3,1157 ± 0,08
pH	3,4400 ± 0,03
Antocianinas	247,4570 ± 1,01

Flavonoides		90,5403 ± 1,18
Cor	*L	10,3100 ± 0,09
	*a	22,37667 ± 0,58
	*b	5,64667 ± 0,15
	°h	345,8283 ± 0,66
	Chroma	23,07913 ± 0,54

As cinzas representam a parte inorgânica da matéria dos alimentos, podendo ser julgado como medida geral de qualidade nos alimentos, uma vez que elevado teor de cinza representa também elevado teor de minerais como cálcio, magnésio, ferro, fósforo, sódio, dentre outros. O valor encontrado foi de 0,6997 g/100 g. Comparando os resultados apresentados por Barcia (2009) e Lago et al. (2006) de 0,796 e 0,34 g/100 g, respectivamente, com o índice encontrado nesse estudo, observou-se que existe uma grande variação quanto a quantidade de matéria inorgânica presente na polpa de jambolão. Segundo Ordonez (2005) essas variações estão ligadas à composição do solo, que pode interferir na presença de minerais nos alimentos.

A concentração de sólidos solúveis (° Brix) indica o quanto o fruto é doce e está ligada ao seu sabor. A relação concentração de sólidos solúveis em conjunto com a acidez, resulta em uma das variáveis mais relevantes para verificar a qualidade dos frutos, como o grau de maturação (SANTANA et al., 2008).

Estudos realizados por Sá (2008) separando a casca da polpa, apresentaram valores de 13 e 5,3 ° Brix, para polpa e para casca, respectivamente, sendo o valor da polpa maior do que o apresentado nesta pesquisa. Vale ressaltar que a polpa foi triturada juntamente com a casca para obtenção do produto final, o que pode ter contribuído para essa diferença de valores.

A acidez titulável encontrada para a polpa de jambolão neste trabalho foi 3,21 g/100 g de ácido cítrico do fruto, sendo esse valor superior aos encontrados por Soares (2014) que variaram de 0,49 a 0,69 g/100 g de ácido cítrico. Durante a maturação, os frutos tendem a diminuir seu teor de acidez, por conta da utilização dos ácidos presentes na fruta nos processos respiratórios e na migração de base.

O valor do pH apresentado pela polpa de jambolão encontra-se na faixa de alimentos ácidos. Lago et al. (2006) encontraram valores um pouco acima (pH = 3,90) do apresentado

nesta pesquisa. Arsego et al. (2002) indicam que pH menor que 3,00 mantem os compostos antocianicos mais estáveis, podendo ser desfavorável para polpa de jambolão, por apresentar pH = 3,44.

Os valores médios de antocianinas e flavonoides encontrados nas polpas de jambolão foi de 247,45 e 90,54 mg/100 g, respectivamente. O valor de antocianinas totais está acima do apresentado por Farias et al. (2012) que ao analisar frutos do jambolão da região do Rio Grande do Sul encontraram valores de 210,9 mg/100 g, porém está abaixo do apresentado por Lago et al. (2006) que foi de 276,70 mg/100 g. Farias et al. (2012) encontraram 91,2 mg/100 g para flavonoides, valor bem próximo ao encontrado nesta pesquisa. Dessa forma, pode-se dizer que o jambolão é rico em antocianinas, demonstrando assim que o mesmo é recomendado para consumo *in natura* e também para uso na indústria alimentícia, uma vez que, esses pigmentos além de suas cores características, também apresentam excelentes propriedades antioxidantes.

A cor é uma característica de grande relevância para indústria de alimentos, visto que é um elemento de qualidade apto a intervir a aceitação ou não de um alimento. Na mensuração de cor em alimentos, o sistema de cor L* a* b* é o mais usado por conta de uma distribuição uniforme de cores, também porque o intervalo entre duas cores distintas corresponde, aproximadamente, à diferença de cor percebida pelo olho humano (WU e SUN, 2013).

O parâmetro L* permite avaliar a luminosidade de cor da amostra, indo do preto (0) e branco (100), quanto mais escura for a amostra menor é o valor para o parâmetro L*. Observou-se assim que a polpa de jambolão é escura, apresentando uma baixa luminosidade pois foi encontrado apenas 10,31 para esse parâmetro. Araújo (2014) ao analisar a polpa de jambolão *in natura* encontrou 11,71 estando bem próximo ao encontrado neste estudo.

As coordenadas cromáticas a* (verde a vermelho) e b* (azul a amarelo) mostram os dois eixos de cores contrárias (PIRES, 2012). Segundo Pathare et al. (2013) a coordenada a* apresenta valores positivos para cores avermelhadas e valores negativos para esverdeadas, à medida que b* demonstra números positivos para as cores amareladas e números negativos para as azuladas. Observando os valores encontrados neste estudo podemos então afirmar que a polpa de jambolão apresenta coloração azul e avermelhada.

Para o ângulo hue (°h) os valores de 0 ou 360° retratam a tonalidade vermelha (PATHARE et al., 2013). Portanto, os valores estão encontrados dentro da tonalidade

vermelha pois estão muito próximos ao valor de 360° , o que pode ser explicado pela grande presença de antocianinas.

3.2. Cinética de extração

As Tabelas 2.2 e 2.3 expressam os resultados experimentais, com as médias dos valores obtidos durante a extração para coordenada a^* e para luminosidade, respectivamente dos extratos antociânicos, analisados de acordo com a análise de variância (ANOVA) a 5% de significância estatística, segundo Teste de Tukey. A Figura 2.1 demonstra a coloração visual do extrato no decorrer do processo de extração na rotação de 150 rpm.

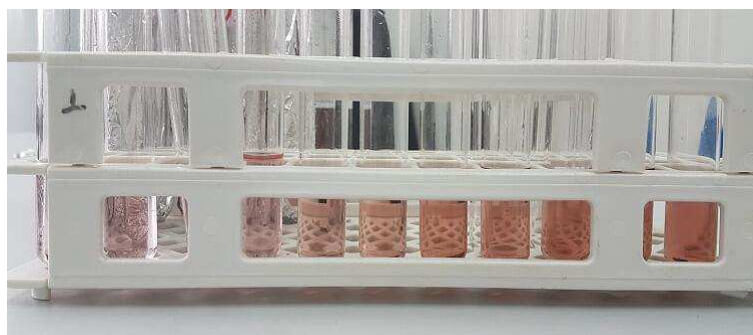


Figura 2.1. Coloração visual do extrato no decorrer do processo de extração na rotação de 150 rpm.

As coordenadas de a^* apresentaram aumento proporcional ao crescimento do tempo de extração. É possível explicar esse fenômeno pelo próprio processo de extração no qual retira os pigmentos presentes na polpa de jambolão e os levam para o solvente. Os pigmentos presentes na polpa em sua grande maioria são antocianinas, que possuem a coloração vermelha, isso pode ser atestado pela coordenada a^* , uma vez que ela representa a variação das tonalidades das cores verde e vermelho, onde valores positivos de a^* correspondem a intensidade da cor vermelha e valores negativos correspondem à intensidade da cor verde (JIMENEZ AGULAR et al., 2011).

Tabela 2.2. Média dos valores obtidos para o parâmetro a* durante a extração, em diferentes tratamentos.

Tempo	0 rpm	50 rpm	100 rpm	150 rpm
2	1,25 ± 0,041 eA	1,25 ± 0,041 jA	1,25 ± 0,041 lA	1,30 ± 0,153 iA
4	1,74 ± 0,076 deA	1,74 ± 0,076 ijA	1,74 ± 0,076 jlA	1,95 ± 0,196 hiA
6	2,30 ± 0,076 dA	2,30 ± 0,076 iA	2,30 ± 0,076 jA	2,59 ± 0,045 hA
8	3,86 ± 0,052 cA	3,82 ± 0,052 hA	3,86 ± 0,052 iA	3,94 ± 0,043 gA
10	3,89 ± 0,052 cA	3,86 ± 0,052 hA	3,86 ± 0,052 iA	4,05 ± 0,111 gA
15	3,99 ± 0,008 cA	4,027 ± 0,045 ghA	4,42 ± 0,42 hiA	4,38 ± 0,369 gA
20	4,12 ± 0,074 cA	4,517 ± 0,300 fghA	4,55 ± 0,294 ghiA	4,66 ± 0,022 fgA
30	4,68 ± 0,081 bcA	4,78 ± 0,062 fgA	4,82 ± 0,109ghA	5,23 ± 0,457 fA
40	5,21 ± 0,060 abA	5,28 ± 0,107efA	5,37 ± 0,146 fgA	5,42 ± 0,325 efA
50	5,68 ± 0,60 aA	5,75 ± 0,613 deA	5,91 ± 0,065 efA	6,15 ± 0,119 deA
60	5,89 ± 0,68 aB	5,99 ± 0,056 cdeAB	6,13 ± 0,149 defAB	6,58 ± 0,059 cdA
70	5,67 ± 0,016 aB	6,00 ± 0,486 cdeB	6,70 ± 0,154 bcdeA	6,81 ± 0,070 bcdA
80	5,60 ± 0,13 aC	6,60 ± 0,131 abcB	6,77 ± 0,137 bcdAB	7,31 ± 0,372 abcA
90	5,89 ± 0,48 aB	6,33 ± 0,076 bcdB	6,46 ± 0,168 cdeB	7,62 ± 0,062 abA
100	5,97 ± 0,26 aC	6,74 ± 0,217 abcB	6,98 ± 0,045 abcAB	7,46 ± 0,128 abA
110	5,92 ± 0,073 aB	7,04 ± 0,045 abA	7,25 ± 0,524 abcA	7,43 ± 0,106 abA
120	5,92 ± 0,012 aB	7,18 ± 0,600 aA	7,42 ± 0,012 abA	7,50 ± 0,061 abA
130	5,80 ± 0,094 aB	6,31 ± 0,314 bcdB	7,81 ± 0,094 aA	7,79 ± 0,177 aA

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem significativamente segundo o teste de Tukey.

Tabela 2.3. Média dos valores obtidos para o parâmetro de Luminosidade durante a extração, em diferentes tratamentos.

Tempo	0 rpm	50 rpm	100 rpm	150 rpm
2	42,43 ± 0,065 aA	41,72 ± 0,017 aB	39,43 ± 0,065 aC	36,26 ± 0,192 aD
4	42,05 ± 0,017 aA	40,59 ± 0,037 bB	38,25 ± 0,147 bC	35,40 ± 0,300 abD
6	41,62 ± 0,408 aA	39,16 ± 0,009 cB	37,89 ± 1,387 bC	34,67 ± 0,368 bD
8	40,28 ± 0,302 bA	38,11 ± 0,042 dB	35,42 ± 0,264 cC	32,79 ± 0,135 cD
10	39,35 ± 0,235 cA	35,93 ± 0,374 eB	33,35 ± 0,235 dC	31,36 ± 0,189 dD
15	38,61 ± 0,239 cdA	34,91 ± 0,213 fB	31,61 ± 0,239 eC	30,43 ± 0,382 eD
20	37,79 ± 0,193 dA	32,18 ± 0,156 gB	30,63 ± 0,429 fC	29,58 ± 0,150 eD
30	36,37 ± 0,117 eA	31,86 ± 0,094 gB	29,37 ± 0,117 ghC	28,62 ± 0,124 fD
40	35,66 ± 0,254 eA	30,67 ± 0,0309 hB	29,66 ± 0,254 gC	27,92 ± 0,045 fgD
50	34,66 ± 0,254 fA	29,86 ± 0,102 hB	28,66 ± 0,254 hiC	27,76 ± 0,150 fghD
60	32,75 ± 0,127 gA	28,92 ± 0,349 iB	27,95 ± 0,042 ijC	27,34 ± 0,194 ghC
70	31,09 ± 0,043 hA	27,97 ± 0,105 jB	27,82 ± 0,090 ijlB	27,13 ± 0,086 ghC
80	30,70 ± 0,142 hA	27,70 ± 0,142 jlB	27,67 ± 0,042 jlmBC	27,05 ± 0,156 ghC
90	29,09 ± 0,014 ijA	27,59 ± 0,322 jlB	27,33 ± 0,051 jlmB	27,09 ± 0,041 ghB
100	28,08 ± 0,054 lA	27,40 ± 0,215 jlB	27,18 ± 0,040 jlmB	26,90 ± 0,005 hB
110	29,40 ± 0,187 iA	27,25 ± 0,113 jlB	27,40 ± 0,187 jlmB	29,96 ± 0,065 eA
120	28,29 ± 0,110 jlA	27,04 ± 0,062 lB	27,05 ± 0,012 lmB	27,19 ± 0,199 ghB
130	27,97 ± 0,012 lA	26,92 ± 0,053 lB	26,94 ± 0,060 mB	26,94 ± 0,060 hB

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem significativamente segundo o teste de Tukey.

Verificou-se ainda que quando avaliado todas as rotações, essas diferem entre si ao nível de 5% de significância.

A Figura 2.2 mostra a diferença de cor durante a extração, percebe-se que o ΔE tende a crescer com o crescimento do tempo de extração, o que ocorre devido à influência da coordenada a^* e a luminosidade, essas variam de maneira relevante durante a extração.

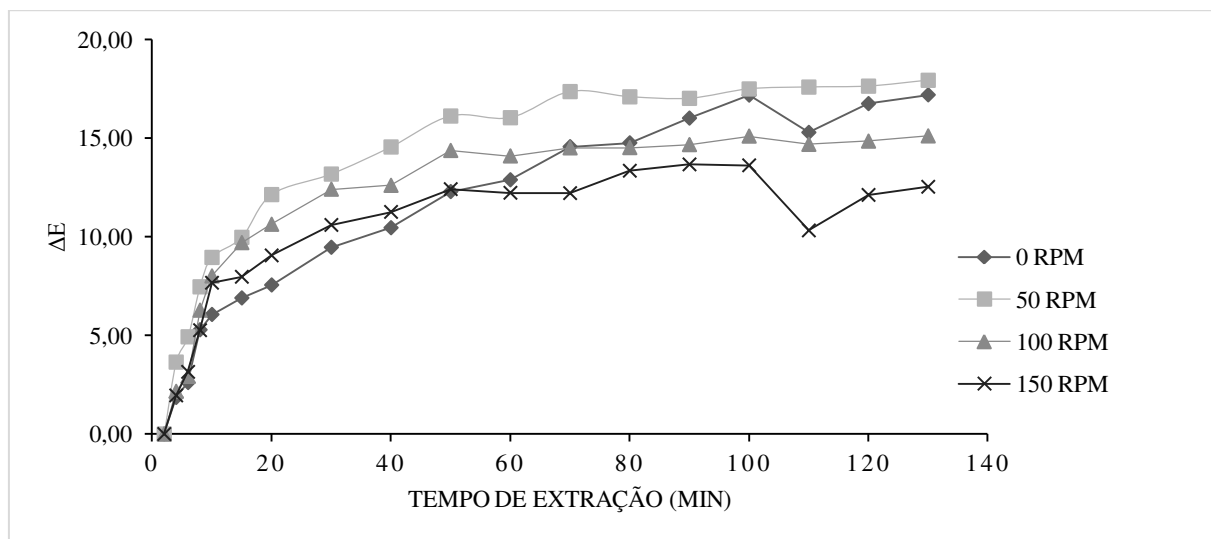


Figura 2.2. Diferença global de cor durante o processo de extração.

A propriedade da cor das antocianinas naturais é descrita como espectros de absorção. Na Figura 2.3 são apresentadas as evoluções das antocianinas totais extraídas em função do tempo, obtidas em diferentes condições de operação. Os resultados indicaram que o aumento dos valores de antocianinas concordando com a elevação dos valores da coordenada a^* . O aumento da rotação é diretamente proporcional à elevação de concentração e antocianinas. Até próximo dos 40 min a extração passa por uma crescente, nesse ponto há uma diminuição da taxa de extração, chegando a estabilidade aos 130 min. González-Montelongo et al. (2010) e Mokrani e Madani (2016) relataram que o excesso de tempo de extração podem levar a degradação de compostos bioativos, como as antocianinas, González-Montelongo et al. (2010) afirmam que o tempo de extração entre 20 e 120 min, seria o ideal para que não ocorresse degradação. Já Mokrani e Madani (2016) otimizando o processo de extração utilizando acetona como solvente, encontraram que o melhor tempo de extração seria de 180 min. Dessa forma o tempo de extração utilizado nesse trabalho fica entre os dois

valores (120 e 180 min), demonstrando que a extração não degradou significativamente as antocianinas presentes na polpa.

Amendola, De Faveri e Spigno (2010) em um estudo com uvas, observaram o começo da estabilidade a partir dos 120 min de extração à 60° C utilizando um solvente com 60% de etanol e 40% de água. Sant'Anna et al. (2011) em estudo com bagaços de uvas, também analisaram a cinética de extração dos compostos fenólico, concluindo que o teor desses compostos na extração a 60 °C foi maior que à 50 °C, atingindo uma concentração estável entre 30 e 45 min, respectivamente, utilizando um solvente com 50% de metanol.

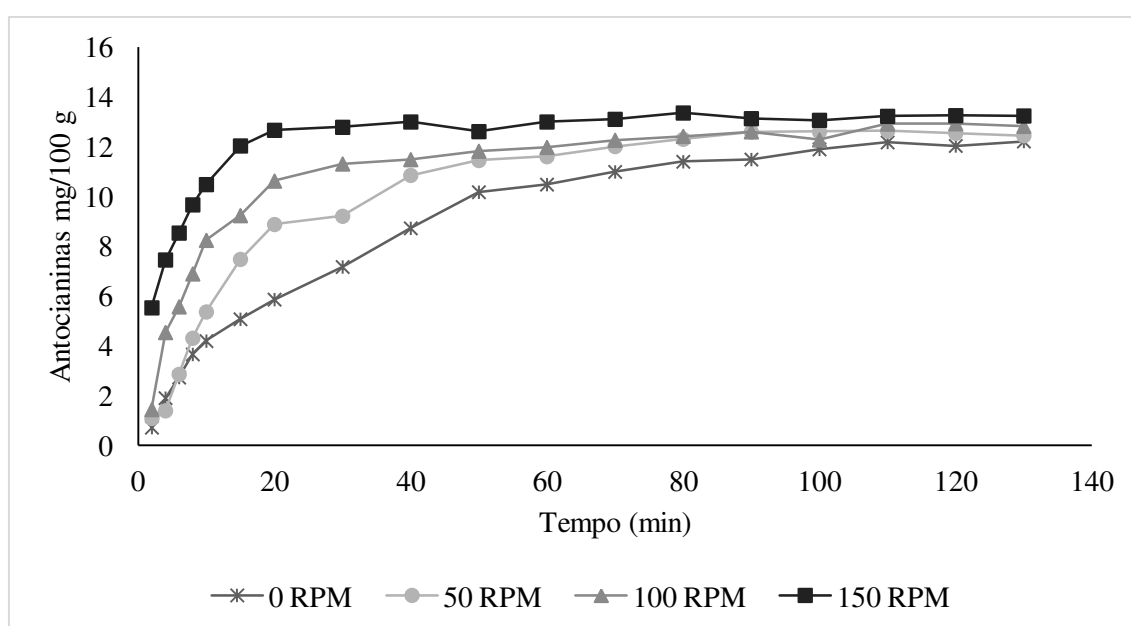


Figura 2.3. Valores encontrados de antocianinas durante o processo de extração.

4. CONCLUSÕES

O presente estudo demonstra que a polpa do jambolão é altamente perecível por apresentar um alto teor de água e atividade de água, além disso é um fruto rico em antocianinas com coloração intensa.

Os resultados obtidos sob as condições de extração analisadas, demonstram que em rotações mais elevadas acima de 100 rpm tem-se aceleração do processo.

Para os parâmetros de cor, a coordenada a é a mais influenciada no decorrer da extração acompanhada depois pela luminosidade. O tempo de extração não influencia na degradação das antocianinas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AYYANAR, M.; SUBASH BABU, P. *Syzygium cumini* (L.) Skeels: a review of its phytochemical constituents and traditional uses. **Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine**, v. 2, n. 3, 240-246, 2012.
- BALIGA, M. S; BHAT, H. P.; BALIGA, B. R. V.; WILSON, R.; PALATTY, P. L. Phytochemistry, traditional uses and pharmacology of *Eugenia jambolana* Lam. (*Black plum*): a review. **Food Research International**, v. 44, n. 7, 1776-1789, 2011.
- GONZÁLEZ-MONTELONGO, R; LOBO, MG; GONZÁLEZ, M. The effect of extraction temperature, time and number of steps on the antioxidant capacity of methanolic banana peel extracts. **Separation and Purification Technology**, n. 71, v. 3, p. 347-355, 2010.
- LAGO, E. S.; GOMES, E.; SILVA, R. da. Produção de geléia de jabolão (*Syzygium cumini* Lamarck): processamento, parâmetros físico-químicos e avaliação sensorial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.26, n.4, p.847-852, 2006.
- MOKRANI, A.; MADANI, K. Effect of solvent, time and temperature on the extraction of phenolic compounds and antioxidant capacity of peach (*Prunus persica* L.) fruit. **Separation and Purification Technology**, v. 162, p. 68-76, 2016.
- PATHARE, P. B.; OPARA, U. L.; AL SAID, F. A J. Colour measurement and analysis in fresh and processed foods: a review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 6, p. 36-60, 2013.
- PIRES, C. R. F. **Qualidade pós colheita de frutos e do fermentado alcóolico de amora preta. 2012, 187 p.** Tese Doutorado
- RIBEIRO, E.P.; SERAVALLI, E.A.G. **Química dos alimentos**. 1ª Edição. São Paulo.
- SANTANA, M. T. A.; SIQUEIRA, H. H. de; LACERDA, R. J.; LIMA, L. C. de O. Physical chemistry and enzymatic characterization of grape 'Patricia' cultivated in Primavera do Leste MT. **Ciência e agrotecnologia**, v. 32, n. 1, p. 186-190, 2008.
- SAH, A.K.; VERMA, V.K. *Syzygium cumini*: an overview. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 3, n. 3, 108-113, 2011.
- SARI, P.; SETIAWAN, A.; SISWOYO, T.A. Stability and antioxidant activity of acylated jambolan (*Syzygium cumini*) anthocyanins synthesized by lipase catalyzed transesterification. **International Food Research Journal**, v. 22, n. 2, p. 671-676, 2015.
- SOARES, J. C. **Aproveitamento alimentar do jabolão. 2014, 210 p.** UFG: Goiânia. Dissertação Mestrado
- WU, D.; SUN, D W. Colour measurements by computer vision for food quality control a review. **Trends in Food Science & Technology**, v.29, p.5-20, 2013.

CAPÍTULO III

ARTIGO 2

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO CINÉTICO DE EXTRAÇÃO DAS
ANTOCIANINAS DOS FRUTOS DE JAMBOLÃO UTILIZANDO MODELOS
DIFUSIVOS**

ESTUDO DO COMPORTAMENTO CINÉTICO DE EXTRAÇÃO DAS ANTOCIANINAS DOS FRUTOS DE JAMBOLÃO UTILIZANDO MODELOS DIFUSIVOS

RESUMO: Para descrever a cinética de extração de antocianinas de jambolão, os grânulos esféricos da polpa foram obtidos por secagem à 40 °C e o raio médio da esfera equivalente aos grânulos foi determinado. A relação sólido-solvente foi fixada em 1:20 e temperatura em 35 °C. Utilizou-se uma mistura de álcool etílico e ácido clorídrico (85:15) como solvente. As experiências foram conduzidas após as frequências de agitação (0, 50, 100 e 150 rpm). Dois modelos de difusão foram usados para descrever o processo de extração: o primeiro utilizou-se uma solução analítica, com condição de contorno do primeiro tipo; o segundo usou-se uma solução numérica, com condição de contorno do terceiro tipo. O segundo modelo foi o mais adequado, e seus resultados foram utilizados para determinar equações relacionando os parâmetros do processo com a frequência de agitação, permitindo simular uma nova cinética de extração.

Palavras chave: antocianinas, extração, difusão

STUDY OF KINETIC BEHAVIOR OF ANTOCYANIN EXTRACTION OF JAMBOLON FRUITS USING DIFUSIVE AND EMPIRICAL MODELS

ABSTRACT: Anthocyanin extraction kinetics was described for jambolan fruits. The spherical granules obtained were dried at 40 °C and the average radius of the sphere equivalent to the granules was determined. Solid-solvent ratio was fixed at 1:20 and temperature at 35 °C. A mixture of ethyl alcohol and hydrochloric acid (85:15) was used as solvent. Experiments were conducted with the following stirring frequencies (0, 50, 100 and 150 rpm). Two diffusion models were used to describe the extraction process. The first one used an analytical solution, with boundary condition of the first kind. The second one used a numerical solution, with boundary condition of the third kind. The second model was the most adequate, and its results were used to determine empirical equations relating the process parameters with the stirring frequency, allowing to simulate new extraction kinetics.

Key-words: color, storage, antioxidants

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos as pessoas passaram a se preocupar com mais frequência com aditivos que são utilizados para a produção de alimentos, e os corantes alimentares vem ganhando destaque com essa tendencia mundial. Os corantes alimentícios são aditivos adicionados aos alimentos para intensificar a sua cor, tornando sua aparência mais agradável aos olhos do consumidor. Nos últimos anos, tem sido questionada a segurança alimentar de corantes sintéticos e/ou artificiais, levando a uma redução no número desse tipo de produto permitido pelos órgãos reguladores, conseqüentemente, o interesse em corantes advindos da natureza aumentaram substancialmente, especialmente devido à aparente ausência de toxicidade. Com isso, diversos estudos propondo a substituição de corantes sintéticos por antioxidantes naturais surgiram (CHAN, YUSOFF e NGOH, 20014; CHETHANA, CHETAN, e RAGHAVARAO, 2007; LAPORNIK, PROSEK e WONDRA, 2005; GIUSTI E WROLSTAD, 2003).

Em geral, os pigmentos naturais são produtos bioativos que, além de desempenharem a função de melhorar a cor dos alimentos e bebidas, em geral, promovem a saúde e o bem-estar. Nesse contexto, destacam-se as antocianinas, que são glicosídeos de polihidroxi e derivados polimetoxi de sais de 2-fenilbenzopirlium (flavilium) que definem as cores de várias frutas, legumes e flores. As antocianinas são obtidas a partir de uma ampla variedade de espécies de plantas, e algumas já são utilizada pela indústria como fonte de extração. Devido à natureza polar, as antocianinas são solúveis em água ou em solventes orgânicos polares, o que facilita sua incorporação em sistemas alimentares aquosos (DYRBY, WESERGAARD e STAPELFELDT, 2001; HASLER, 2000).

Para que ocorra a extração das antocianinas, em geral, o vegetal é moído ou macerado e o produto é seco, sendo formado por pequenos grânulos. Esses são posteriormente imersos em um solvente, que pode ser água, etanol ou metanol ou mesmo uma mistura dessas substâncias, a uma certa temperatura, geralmente acima da temperatura ambiente (LAPORNIK, PROSEK e WONDRA, 2005).

Para a retirada desses compostos utiliza-se meios químicos e físicos, e a cinética de extração dos componentes pode ser descrito por modelos empíricos como o modelo de Peleg, como descreveram D'Alessandro et al. (2013) e Lin, Xia e Liu (2017); e, modelo de taxa de segunda ordem (PAN et al. 2011); além dos modelos de difusão, entre outros. Usualmente,

modelos de difusão encontrados na literatura para descrever a extração de componentes de sólidos-líquidos os sistemas são dados pela solução analítica da difusão equação com condição de contorno do primeiro tipo. Somente alguns modelos de difusão assumem a possível resistência à massa fluxo na superfície da esfera que representa os grânulos a partir de pasta moída ou macerada seguida de secagem. Um desses modelos foi proposto por Turker e Erdogan (2006) usando uma solução analítica para descrever a extração de antocianina da cenoura preta. Embora modelos de difusão com condição de contorno do terceiro tipo não sejam comumente usados para descrever a extração de componentes de uma fase sólida sendo bem provável que estes modelos descrevam frequentemente um processo de difusão melhor do que aqueles com o primeiro tipo (SILVA et al, 2012; SILVA et al, 2013). Nesse contexto, objetivou-se neste trabalho realizar a extração sólido-líquido em várias rotações e a cinética descrita por dois modelos de difusão. O melhor modelo foi utilizado para determinar as equações empíricas em função da frequência de agitação dos parâmetros do processo.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Secagem da polpa

Para se obter amostras com o mesmo teor de umidade para todos os estudos de extração, todo o produto obtido foi descongelado, e depois seco à 40 °C em uma estufa com circulação de ar, durante 48 h. A polpa seca obtida, com 12% de teor de água, foi armazenada hermeticamente à temperatura ambiente até o momento de sua utilização. Após a secagem, e um pouco antes do processo de extração, o material foi peneirado, e observou-se que o produto final obtido era composto de grânulos, com geometria aproximadamente esférica. Os raios de 30 grânulos foram medidos com um micrômetro, o que possibilitou estimar o raio médio da esfera equivalente a estes grânulos.

2.2. Cinética de extração

Para a extração do corante do jambolão utilizou-se a proporção de uma parte de fruto em 20 partes do solvente constituído por álcool etílico 70% acidificado com ácido clorídrico a pH = 3,0 em um erlenmeyer de vidro de 500 mL, possuindo 173 mm de altura, tendo sua abertura superior 29,7 mm e de fundo 95 mm. A temperatura de extração foi fixada em 35 °C. Para determinar a melhor rotação de extração, foi realizado um estudo cinético com

quatro frequências distintas (0, 50, 100 e 150 rpm), em intervalos de tempo específicos (0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, ..., 120, 130 min), utilizando-se a incubadora com agitação da marca Tecnal®, modelo TE 421. A configuração experimental utilizada está descrita esquematicamente na Figura 3.1. O equipamento possui uma placa de agitação orbital, com deslocamento médio de 28 mm, onde os erlenmeyer são encaixados para controle da rotação. Foram recolhidos 5 ml da solução para análise, onde se avaliou a concentração de antocianinas totais.

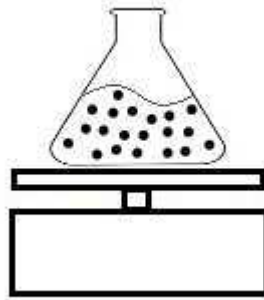


Figura 3.1. Configuração experimental utilizada.

2.2.1. Descrição da cinética de extração

Após a secagem e peneiramento do material, observou-se que o produto seco era composto de grânulos esféricos. Esses grânulos foram mergulhados em álcool, para extração das antocianinas. Conforme vários autores (CACACE e MAZZA, 2003; CISSÉ et al., 2012; BUCIC KOJIC et al., 2007; ESPINOZA PEREZ et al., 2007; GARCIA PEREZ et al., 2010; D’ALESSANDRO et al., 2014; RUIZ et al., 2011; TAO et al., 2014; BONFIGLI et al., 2017) a cinética de extração pode ser descrita por um modelo empírico, difusivo, ou outros. Neste trabalho, modelos empíricos e difusivos foram usados para descrever o processo de extração.

2.2.1.1. Modelos de difusão

2.2.1.1.1. Equação de difusão para a geometria esférica

A equação de difusão, muitas vezes usada para descrever transporte de massa, pode ser escrita para uma esfera (LUIKOV, 1968) como:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D \frac{\partial X}{\partial r} \right) + S, \quad (1)$$

em que:

X - concentração de antocianinas no produto;

t - tempo;

r - posição radial dentro da esfera; e,

D - difusividade efetiva.

Para resolver numericamente a equação de difusão, o Método dos Volumes Finitos (PATANKAR, 1980) foi usado com uma formulação totalmente implícita. Neste sentido, as seguintes hipóteses foram assumidas:

- 1) Difusão é o único mecanismo de transporte dentro da esfera;
- 2) A esfera é considerada homogênea e isotrópica;
- 3) O coeficiente de transferência convectiva de massa é constante durante a difusão;
- 4) O processo de difusão apresenta simetria radial;
- 5) As características do processo de transferência não mudam durante o processo inteiro.

2.2.1.1.1. Solução numérica – Condição de contorno do terceiro tipo

A solução numérica apresentada é baseada no estudo de Silva et al. (2012a). A Figura 3.2 apresenta a malha uniforme para uma esfera. Os volumes de controle têm uma espessura Δr e o volume de controle “i” tem um ponto nodal “P”.

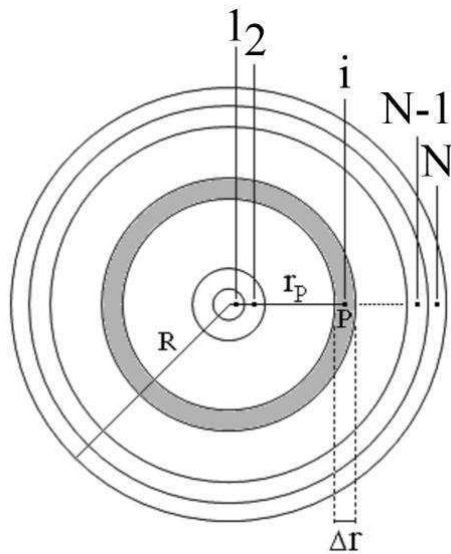


Figura 3.2. Malha uniforme para a esfera.

Se existe simetria radial, então a Eq. 1 pode ser usada para descrever um processo de difusão. A Figura 3.3 mostra o volume de controle com ponto nodal “P” e seu vizinho a oeste (W) e a leste (E). As letras minúsculas “w” e “e” referem-se às interfaces do volume de controle “P”. Por outro lado, r_w e r_e são os raios das circunferências nas faces “w” e “e” do volume de controle.

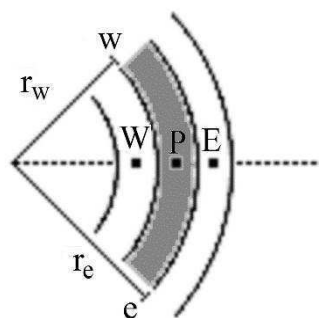


Figura 3.3. Volume de controle P e seus vizinhos a oeste (W) e leste (E).

Usando o Método dos Volumes Finitos com uma formulação totalmente implícita (PATANKAR, 1980) e integrando a Eq. 1, supondo $S = 0$, no espaço ($4\pi r_p^2 \Delta r$) e no tempo (de t até $t + \Delta t$), o seguinte resultado é obtido para o volume de controle P:

$$\frac{X_P - X_P^0}{\Delta t} r_p^2 \Delta r = r_e^2 D_e \frac{\partial X}{\partial r} \Big|_e - r_w^2 D_w \frac{\partial X}{\partial r} \Big|_w, \quad (2)$$

em que o subscrito 0 significa “tempo anterior” e sua ausência significa “tempo atual”.

2.2.1.1.2. Volumes internos

Para os volumes de controle internos, as derivadas parciais podem ser aproximadas como segue:

$$\frac{\partial X}{\partial r} \Big|_e \cong \frac{X_E - X_P}{\Delta r}, \quad (3)$$

e

$$\frac{\partial X}{\partial r} \Big|_w \cong \frac{X_P - X_W}{\Delta r}. \quad (4)$$

Assim, da Eq. 2, a equação discretizada para um volume interno é escrita como segue:

$$A_w X_W + A_p X_P + A_e X_E = B, \quad (5)$$

onde

$$A_w = -\frac{r_w^2}{\Delta r} D_w; \quad A_p = \frac{r_p^2 \Delta r}{\Delta t} + \frac{r_e^2}{\Delta r} D_e + \frac{r_w^2}{\Delta r} D_w; \quad (6a d)$$

$$A_e = -\frac{r_e^2}{\Delta r} D_e; \quad B = \frac{r_p^2 \Delta r}{\Delta t} X_P^0.$$

2.2.1.1.3. Volume de controle 1

Para o volume de controle 1, devido à simetria, o terceiro termo da Eq. 2 é zero e, conseqüentemente, o primeiro termo da Eq. 5 é também zero. Então, a equação discretizada torna-se:

$$A_p X_P + A_e X_E = B, \quad (7)$$

com

$$A_p = \frac{r_p^2 \Delta r}{\Delta t} + \frac{r_e^2}{\Delta r} D_e; \quad A_e = -\frac{r_e^2}{\Delta r} D_e; \quad (8a c)$$

$$B = \frac{r_p^2 \Delta r}{\Delta t} X_P^0.$$

Note que as Eqs.5 e 7 são válidas para qualquer condição de contorno desde que estas equações são aplicadas aos volumes de controle que não tem contato com o meio externo.

2.2.1.1.4. Volume de controle N

Para o volume de controle N, a Eq. 3 é dada da seguinte forma:

$$\left. \frac{\partial X}{\partial r} \right|_e \cong \frac{X_b - X_P}{\Delta r / 2}, \quad (9)$$

em que X_b (db) é o valor de X na superfície (boundary). Neste caso, o subscrito “e” é coincidente com “b”. Por outro lado, a condição de contorno do terceiro tipo é expressa por

$$-D \left. \frac{\partial X}{\partial r} \right|_e = h(X_b - X_\infty), \quad (10)$$

em que X_∞ é a concentração de antocianinas, e h é o coeficiente de transferência convectiva. Substituindo a Eq. 9 na Eq. 10 obtém-se:

$$D_e \frac{(X_b - X_P)}{\Delta r / 2} = h(X_\infty - X_b). \quad (11)$$

A Eq. 11 pode ser usada para expressar X_b como segue:

$$X_b = \frac{D_e X_P + \frac{h\Delta r X_\infty}{2}}{D_e + \frac{h\Delta r}{2}}. \quad (12)$$

Substituindo a Eq. 12 na Eq. 10e o resultado na Eq. 2, a seguinte expressão é obtida para a equação discretizada:

$$A_w X_W + A_p X_P = B, \quad (13)$$

onde

$$A_w = -\frac{r_w^2}{\Delta r} D_w; \quad A_p = \frac{r_p^2 \Delta r}{\Delta t} + \frac{r_e^2 D_e}{\frac{D_e}{h} + \frac{\Delta r}{2}} + \frac{r_w^2}{\Delta r} D_w; \quad (14)$$

$$B = \frac{r_p^2 \Delta r}{\Delta t} X_P^0 + \frac{r_e^2 D_e}{\frac{D_e}{h} + \frac{\Delta r}{2}} X_\infty.$$

Se a concentração de antocianina inicial for conhecida, então em cada passo de tempo o sistema de equações dado pelas Eqs. 5, 7 e 13 podem ser resolvidos, por exemplo, pelo método de Gauss Seidel. Se o raio da esfera varia, então, em cada passo de tempo, seu valor tem de ser recalculado, e também a espessura Δr .

Uma vez que $X(r,t)$ é numericamente determinado, o valor médio da a concentração de antocianinas em um instante t pode ser calculado através da expressão

$$\bar{X} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N X_i V_i, \quad (15)$$

com

$$V = \sum_i^N V_i, \quad (16)$$

em que X_i é a concentração de antocianinas no volume de controle “i” e V_i é o seu volume.

O sistema de equações mencionado anteriormente pode ser resolvido para o valor adimensional da concentração de antocianinas, o qual é definido assim:

$$\bar{X}^* = \frac{\bar{X} - X_\infty}{X_0 - X_\infty}. \quad (17)$$

onde a temperatura inicial X_0 (ou a concentração de antocianinas) é suposta uniforme. Neste caso, para $t=0$, $\bar{X}^* = 1$ e, para $t \rightarrow \infty$, $\bar{X}^* = 0$.

2.2.1.1.1.2. Difusividade efetiva

Para os pontos nodais, a difusividade efetiva pode ser calculada de uma relação apropriada entre tal parâmetro e X ,

$$D = f(X, a, b), \quad (18)$$

onde “ a ” e “ b ” são parâmetros que ajustam a solução numérica aos dados experimentais, e eles podem ser determinados por otimização.

Nas interfaces dos volumes de controle internos, por exemplo “e” (Figura 3.3), a seguinte expressão deveria ser usada para determinar D (PATANKAR, 1980; SILVA et al., 2010; SILVA et al., 2012b):

$$D_e = \frac{2D_E D_P}{D_E + D_P}, \quad (19)$$

e a Equação (19) é válida para malhas uniformes. Note que a Eq. 19 é também válida para uma difusividade constante, com um valor D . Neste caso, $D_E = D$ e $D_P = D$; e a Eq. 19 resulta em $D_e = D$, como esperado. Se a difusividade efetiva é constante, os coeficientes A das Eqs. 5, 7 e 13 são calculados somente uma vez, e B é calculado em cada passo de tempo porque seu valor depende de X_P^0 , o qual é o valor de X no volume de controle P no instante inicial de cada passo de tempo. Por outro lado, se o parâmetro D é variável, os coeficientes A são também calculados em cada passo de tempo, devido a não linearidades causadas pela

variação de tal parâmetro. Neste caso, se o refinamento de tempo for adequado, os erros devido a não linearidade podem ser desprezados.

2.2.1.1.1.3. Otimização usando a solução numérica

Para determinar os parâmetros D e h por otimização, a função objetivo foi definida pelo Qui-Quadrado referente ao ajuste da curva simulada aos dados experimentais da cinética do processo. A expressão para o Qui-Quadrado envolvendo o ajuste de uma curva simulada aos dados experimentais é dada por (BEVINGTON e ROBINSON, 1992; TAYLOR, 1997)

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N_p} \left(\bar{X}_i^{\text{exp}} - \bar{X}_i^{\text{sim}} \right)^2 \frac{1}{\sigma_i^2} \quad (20)$$

onde \bar{X}_i^{exp} é a concentração de antocianinas médio medida para o ponto experimental “ i ”, \bar{X}_i^{sim} é o correspondente valor simulado, N_p é o número de pontos experimentais e $1/\sigma_i^2$ é o peso estatístico referente ao ponto “ i ”.

Em geral, na ausência de informações, os pesos estatísticos são feitos artificialmente iguais a 1 (mesmo peso estatístico para todos os pontos). Na Eq. 20, o Qui-Quadrado depende de X_i^{sim} , que depende de D e h . Se o valor de h pode ser considerado constante e a difusividade efetiva é dada pela Eq. 18, os parâmetros de processo podem ser determinados através da minimização da função objetivo, a qual é realizada em ciclos envolvendo os seguintes passos (SILVA et al., 2012a):

- Passo 1) Informe os valores iniciais para os parâmetros “ a ”, “ b ” e “ h ”. Resolva a equação de difusão e determine o Qui-Quadrado;
- Passo 2) Informe o valor para a correção de “ h ”;
- Passo 3) Corrija o parâmetro “ h ”, mantendo os parâmetros “ a ” e “ b ” com valores constantes. Resolva a equação de difusão e calcule o Qui-Quadrado;
- Passo 4) Compare o valor mais recente calculado para o Qui-Quadrado com o valor prévio. Se o valor mais recente for menor, retorne ao passo 2; caso contrário, diminua a última correção do valor de “ h ” e vá para o passo 5;
- Passo 5) Informe o valor para a correção de “ a ”;

- Passo 6) Corrija o parâmetro “ a ”, mantendo os parâmetros “ b ” e “ h ” com valores constantes. Resolva a equação de difusão e calcule o Qui-Quadrado;
- Passo 7) Compare o valor mais recente calculado para o Qui-Quadrado com o valor prévio. Se o valor mais recente for menor, retorne ao passo 5; caso contrário, diminua a última correção do valor de “ a ” e vá para o passo 8;
- Passo 8) Informe o valor para a correção de “ b ”;
- Passo 9) Corrija o parâmetro “ b ”, mantendo os parâmetros “ a ” e “ h ” com valores constantes. Resolva a equação de difusão e calcule o Qui-Quadrado;
- Passo 10) Compare o valor mais recente calculado para o Qui-Quadrado com o valor prévio. Se o valor mais recente for menor, retorne ao passo 8; caso contrário, diminua a última correção do valor de “ b ” e vá para o passo 11;
- Passo 11) Comece um novo ciclo indo de volta para o passo 2 até que a convergência estipulada para os parâmetros “ a ”, “ b ” e “ h ” seja atingida.

Em cada ciclo, o valor da correção de cada parâmetro pode ser inicialmente modesto, compatível com a tolerância de convergência imposta ao problema. Então, para um dado ciclo, em cada retorno aos passos 2, 5 ou 8, os valores das novas correções podem ser multiplicados pelo fator 2. Se a modesta correção inicialmente informada não minimiza a função objetivo, no próximo ciclo seu valor pode ser multiplicado pelo fator 1. Note que se a difusividade efetiva é suposta ser constante, os passos 8, 9 e 10 não são necessários. Por outro lado, os valores iniciais para os parâmetros podem ser estimados através de valores obtidos para produtos similares disponíveis na literatura, ou através de alguma correlação empírica.

Por último, apesar da Eq. 20 ter sido definida para os valores médios (\bar{X}), esta equação pode também ser definida para os valores locais (X).

2.2.1.1.1.4. Solução Analítica – Condição de contorno do primeiro tipo

Para uma esfera homogênea, de raio R , com a concentração de antocianinas inicial uniformemente distribuída X_0 , com a concentração de antocianinas final X_{eq} , a solução $X(r,t)$ da Eq. (1) é obtida por separação de variáveis (LUIKOV, 1968; CRANK, 1992):

$$X(r,t) = X_{eq} + (X_0 - X_{eq}) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(-1)^{n+1}}{n\pi} \frac{R \sin\left(\frac{n\pi r}{R}\right)}{r} \exp\left(-n^2 \pi^2 \frac{D}{R^2} t\right), \quad (21)$$

onde $X(r,t)$ é a concentração de antocianinas numa posição r com relação ao centro da esfera, num instante t , X_{eq} é a concentração de antocianinas de final para $t \rightarrow \infty$; X_0 é a concentração de antocianinas de final para $t = 0$; R é o raio da esfera e D é a difusividade efetiva.

A expressão para o valor médio do teor da concentração de antocianinas, num instante t , é dada da seguinte forma:

$$X(t) = \frac{1}{V} \int X(r,t) dV. \quad (22)$$

A solução da equação de difusão para o valor médio $M(t)$ num sólido esférico é obtida pela substituição da Eq. 21 na Eq. 22 sendo dada por:

$$X(t) = X_{eq} + (X_0 - X_{eq}) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{n^2 \pi^2} \exp\left(-n^2 \pi^2 \frac{D}{R^2} t\right). \quad (23)$$

A Eq. 23 pode ser reordenada para expressar a razão da concentração de antocianinas, usando a Eq. 17, o que resulta em:

$$X^*(t) = \frac{X(t) - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{n^2 \pi^2} \exp\left(-n^2 \pi^2 \frac{D}{R^2} t\right). \quad (24)$$

2.2.1.1.1.5. Otimização para a solução analítica

A concepção geral para o otimizador foi feita por Silva et al. (2009) e é resumida a seguir.

Para definir uma função objetivo a ser minimizada, foi usado o esboço da Figura 3.4 , que mostra uma solução analítica para o teor da concentração de antocianinas $X_i^{ana}(D)$ (linha contínua) e os pontos experimentais X_i^{exp} .

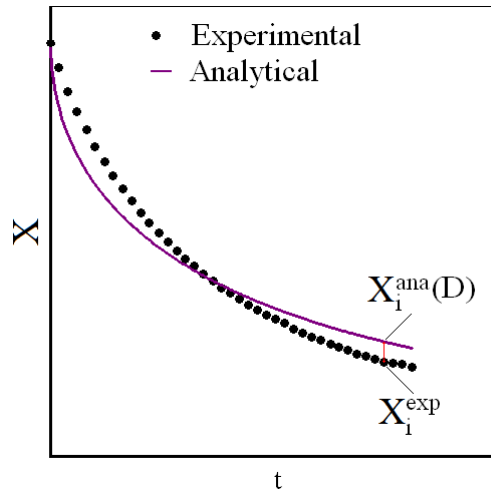


Figura 3.4. Esboço mostrando a solução analítica (linha contínua) e pontos experimentais.

A solução analítica torna-se melhor quanto mais próximo a linha contínua da Figura 3.4 está dos pontos experimentais. Assim, uma função objetivo pode ser dada pelo Qui-Quadrado (BEVINGTON e ROBINSON, 1992; TAYLOR, 1997), expresso pela Eq. 25:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N_p} [X_i^{\text{exp}} - X_i^{\text{ana}}(D)]^2 \frac{1}{\sigma_i^2}, \quad (25)$$

onde X_i^{exp} é o teor da concentração de antocianinas experimental referente ao ponto i ; $X_i^{\text{ana}}(D)$ é o teor da concentração de antocianinas correspondente ao ponto i obtido através da solução analítica da equação de difusão; σ_i é o desvio padrão do teor da concentração de antocianinas experimental relativo ao ponto i ; D é a difusividade efetiva e N_p é o número de pontos experimentais.

Deve ser observado que, para a condição de contorno prescrita, o chi quadrado depende de um único parâmetro de processo: a difusividade efetiva. Assim, para cada conjunto de dados experimentais, um “ D ” ótimo pode ser determinado através da minimização do Qui-Quadrado, usado como função objetivo. Se σ_i não for conhecido, ou seja, se não for obtido nos experimentos realizados, esse parâmetro deve ser feito artificialmente igual a 1 para todos os pontos experimentais, isto é, todos os pontos devem ter o mesmo peso estatístico.

A Eq. 25 dá o Chi Square em função do valor da difusividade, que é o parâmetro que se deseja determinar. Para a determinação de um primeiro intervalo que contenha o valor de D referente ao menor Chi Square, inicialmente pode se atribuir um valor próximo de zero a D , que é substituído na Eq. 23 ou 24, dadas com uma certa quantidade de termos. Então, $X_i^{ana}(D)$ pode ser calculado, o que possibilita determinar χ^2 através da Eq. 25. No otimizador desenvolvido, este primeiro valor para D é igual a 1×10^{20} . Então, o valor de D é dobrado, e um novo χ^2 é calculado, conforme foi detalhado anteriormente. O novo Chi Square é comparado com o valor anterior. Se o novo valor for menor, D é dobrado novamente, e outro valor de χ^2 é calculado, seguindo se a comparação com o valor anterior de χ^2 . Este procedimento é repetido até que o último χ^2 calculado seja maior que o valor anterior. Dessa forma, o último e o antepenúltimo valor de D definem um intervalo grosseiro que contém o ponto de mínimo para χ^2 . Esta afirmação é justificada pelo fato de $X_i^{ana}(D)$ ser uma função monótona, o que garante que a função quadrática χ^2 tenha um único ponto de mínimo. Um esboço gráfico mostrando a relação entre χ^2 e D , obtidos conforme o roteiro anterior é mostrado na Figura 3.5.

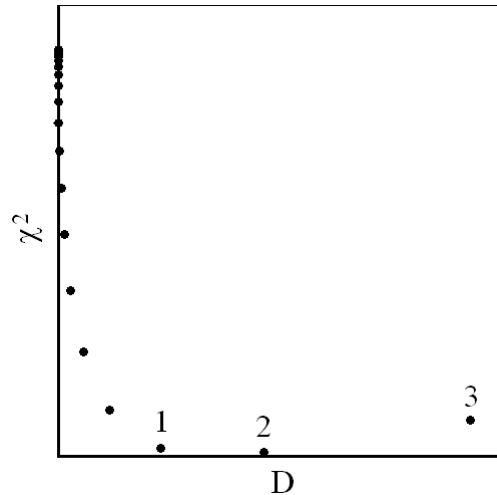


Figura 3.5. Primeira varredura de valores de D partindo do valor 1×10^{20} : definição da região de busca entre os pontos 1 e 3.

Subdividindo este primeiro intervalo determinado para D , entre 1 e 3 (Figura 3.5), em n valores para a difusividade, pode se determinar n novos valores de χ^2 correspondentes aos novos valores de D estipulados neste intervalo. Desta forma, pode se determinar um novo mínimo, mais refinado, conforme é esboçado na Figura 3.6(a). Este novo mínimo localiza-se nas vizinhanças de dois pontos 1' e 3' (Figura 3.6b), e esse intervalo de D pode ser novamente subdividido em n novos valores para a difusividade, e o processo pela busca por D referente a χ^2 mínimo pode prosseguir até que um critério de convergência seja satisfeito.

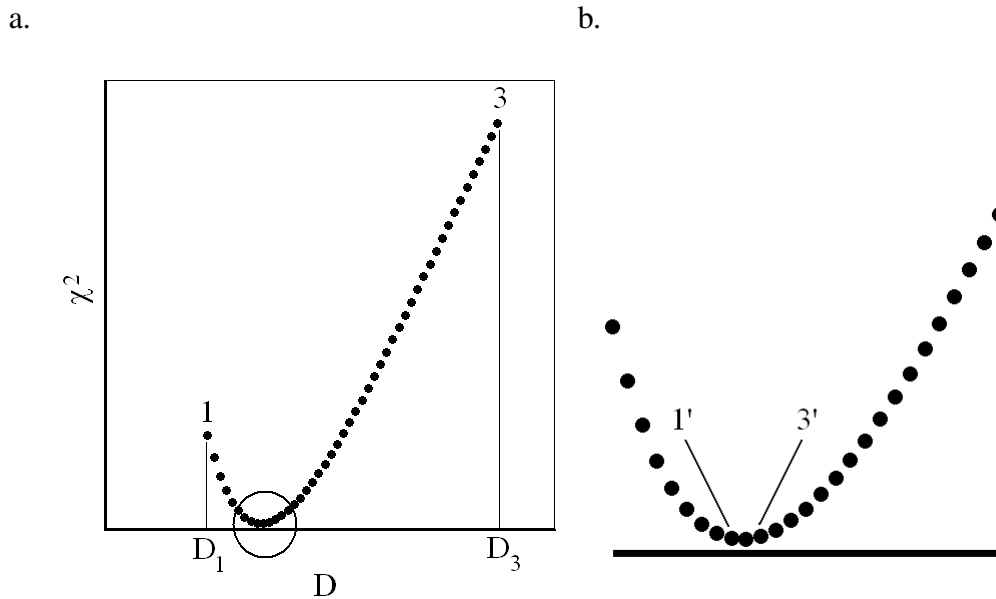


Figura 3.6. Segunda varredura entre os pontos 1 e 3, que contêm o mínimo para D (a); Detalhe da segunda varredura mostrando uma nova região de busca entre os pontos 1' e 3' (b).

A compilação dos dados foi realizada no Compaq Visual Fortran (CVF) 6.6.0 Professional Edition, usando a opção de programação QuickWin Application. Por outro lado, o resolver da equação de difusão é dado por 200 primeiros termos da Eq. (5). O critério de convergência é estipulado pelo usuário e neste artigo é 1×10^{15} .

Uma vez que a difusividade é determinada, a Eq. 3 é usada para determinar a distribuição do teor de antocianinas como função do raio r entre 0 e R , para um dado instante de tempo. O gráfico de contorno que mostra a distribuição das antocianinas também é apresentado pelo software Compaq Visual Fortran (CVF) 6.6.0 Professional Edition.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Modelos de difusão

Os grânulos dos quais foi feita a extração de antocianinas foram consideradas como esferas e o raio médio dessas esferas foi $R = 0.92$ mm. A perda de antocianinas dessas esferas para o meio líquido foi descrita por dois modelos de difusão, ambos consideram que o volume das esferas, a difusividade efetiva de massa e o coeficiente de transferência convectivo de massa sejam constantes. Entretanto, o primeiro modelo considera que a condição de contorno seja do primeiro tipo (Modelo 1), enquanto o segundo modelo considera

que a condição de contorno do terceiro tipo seja a mais apropriada para descrever o processo de extração (Modelo 2).

3.1.1 Modelo de difusão 1: Cinética de extração

Para a condição de contorno do primeiro tipo (LUIKOV, 1968; PATANKAR, 1980; SILVA et al., 2009), o número de Biot, dado por $Bi = hR / D_{eff}$, é imposto com um valor infinito para o processo estudado. Neste caso, o único parâmetro a ser determinado é a difusividade efetiva de massa. Assim, usando a solução analítica da equação de difusão para a esfera e o processo de otimização descrito em “Material e Métodos” foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 3.1

Tabela 3.1 – Resultados para a cinética de extração de antocianinas obtidos para o Modelo 1.

Agitação (rpm)	D_{eff} (m ² /min)	R^2	χ^2
0	1,62 x 10 ⁹	0,9846	15,1664
50	2,39 x 10 ⁹	0,9745	11,0310
100	3,76 x 10 ⁹	0,9721	8,9403
150	9,16 x 10 ⁹	0,9959	0,9492

Observa-se que o valor para a difusividade efetiva de massa obtido para a extração de antocianinas, sem agitação do meio, foi de 1.62 x 10⁹ m²/min, ou seja, 2,82 x 10¹¹ m²/s e este é um valor típico deste tipo de processo de extração de componentes em baixas temperaturas (TURKER e ERDOGDU, 2006; CISSÉ et al., 2012; TAO et al., 2014b; CASTILLO SANTOS et al., 2017).

A cinética da perda de antocianinas pelos grânulos podem, então, ser descritas através do Modelo 1 conforme os gráficos apresentados na Figura 3.7.

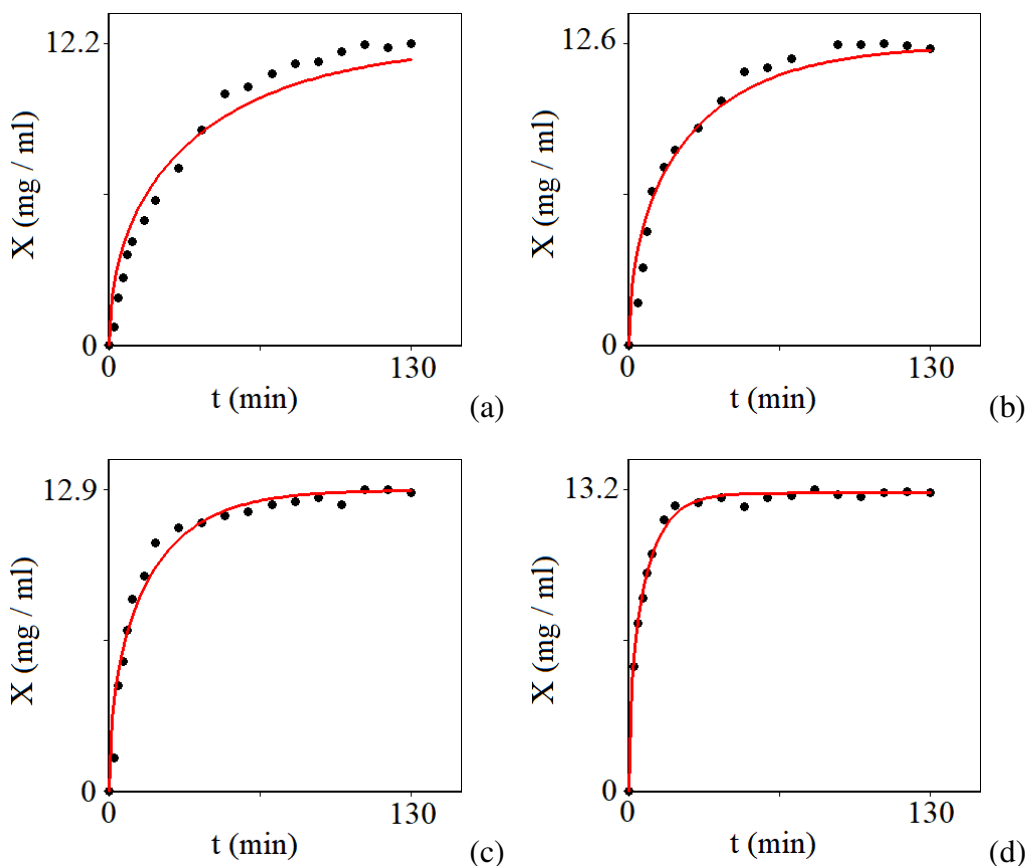


Figura 3.7. Cinética da perda de antocianina dos grânulos para o meio líquido à 35 °C, descritas pelo Modelo 1, com agitação do meio de: 0 rpm (a); 50 rpm (b); 100 rpm (c); e, 150 rpm (d)

Como uma informação adicional, os gráficos da Figura 3.7 foram criados pelo próprio software desenvolvido para a determinação da difusividade efetiva de massa através de otimização da função objetivo Qui-Quadrado.

Uma observação da Tabela 3.1 referente aos resultados obtidos com o Modelo 1, indicam que tais resultados podem ser considerados ruins para as frequências de agitação do meio de 0, 50, e até mesmo para 100 rpm. Por outro lado, os indicadores estatísticos podem ser considerados bons para a frequência de agitação de 150 rpm. Todos esses resultados sugerem que a frequência de agitação influencia a condição de contorno apropriada da equação difusão.

Com o aumento da frequência de agitação do meio, a resistência ao fluxo de massa no contorno das esferas que representam os grânulos vai diminuindo e, conseqüentemente, a condição de contorno do terceiro tipo, supostamente adequada para as baixas frequências de agitação, passa a ser do primeiro tipo. Essa observação fica ainda mais evidente por inspeção da Figura 3.7. Nessa figura observa-se que a linha simulada, nos instantes iniciais, está acima dos pontos experimentais e depois de um certo tempo fica sempre abaixo destes pontos até o final do processo. Isso é típico na descrição de um fenômeno de difusão em que existe uma certa resistência no contorno, mas que não foi considerada pelo modelo, como é o caso do Modelo 1 (SILVA 2012a; SILVA 2012d; SILVA et al., 2013).

3.1.2 Modelo de difusão 2: Cinética de extração

O Modelo 2 admite que possa existir uma resistência à transferência de massa para a extração de antocianinas. Conseqüentemente, o número de Biot tem um valor finito sendo um dos parâmetros a serem determinados. Assim, para esse modelo, além da difusividade efetiva de massa, deve se determinar também o coeficiente de transferência convectivo de massa e ainda o número de Biot para cada condição experimental (SILVA, 2012a; SILVA, 2012d; SILVA et al., 2013). Os resultados obtidos através deste modelo estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Resultados para a cinética de extração de antocianinas obtidos para o Modelo 2.

Agitação (rpm)	D_{eff} (m^2/min)	H (m/min)	Bi	R^2	χ^2
0	$4,81 \times 10^9$	$1,67 \times 10^5$	3,20	0,9963	1,2964
50	$5,88 \times 10^9$	$2,88 \times 10^5$	4,50	0,9873	3,5959
100	$7,89 \times 10^9$	$5,75 \times 10^5$	6,70	0,9861	5,0283
150	$1,08 \times 10^8$	$3,88 \times 10^4$	33,0	0,9968	0,7568

Para os experimentos realizados, as cinéticas da perda de antocianinas dos grânulos para o meio líquido, descritas pelo Modelo 2, podem ser observadas através da Figura 3.8.

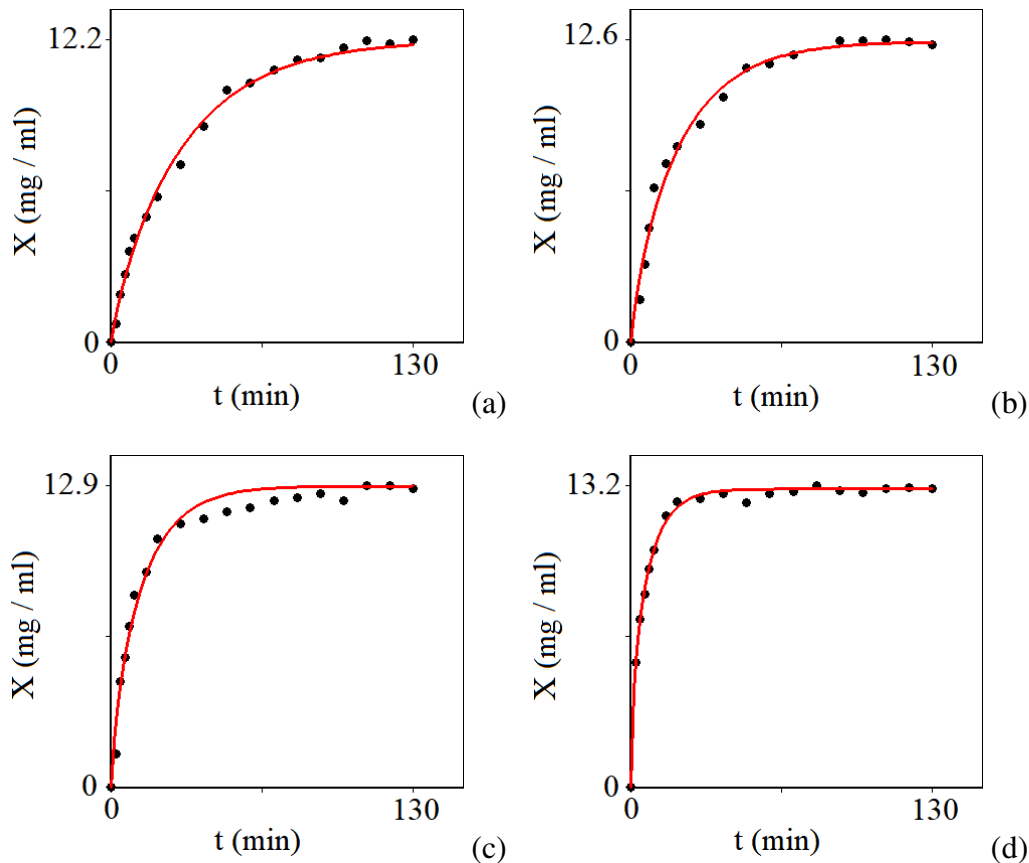


Figura 3.8 – Cinética da perda de antocianina dos grânulos para o meio líquido à 35 °C, descritas pelo Modelo 2, com agitação do meio de: 0 rpm (a); 50 rpm (b); 100 rpm (c); e, 150 rpm (d)

Em comparação com todos os outros modelos, os resultados indicam que o modelo de difusão 2 foi quem melhor descreveu o processo de extração para o caso de maior rendimento (13,2 mg/mL) sendo referente à agitação de 150 rpm. De uma maneira geral, uma inspeção da Figura 3.8 indicou uma boa adequação entre os pontos experimentais e as curvas obtidas por simulação. Também para o caso da condição de contorno do terceiro tipo, é interessante observar que os gráficos da Figura 3.8 foram criados pelo próprio software desenvolvido para a determinação dos parâmetros de processo. Por outro lado, observou-se que, a partir de simulações usando o Modelo 2, pode-se estimar os tempos necessários para atingir os valores de equilíbrio, que são de 130, 118, 79 e 44 min, respectivamente, para as agitações de 0, 50, 100 e 150 rpm. A Figura 3.9 destaca a superposição das simulações das cinéticas de perda de antocianinas pelos grânulos, ajudando a perceber estas estimativas.

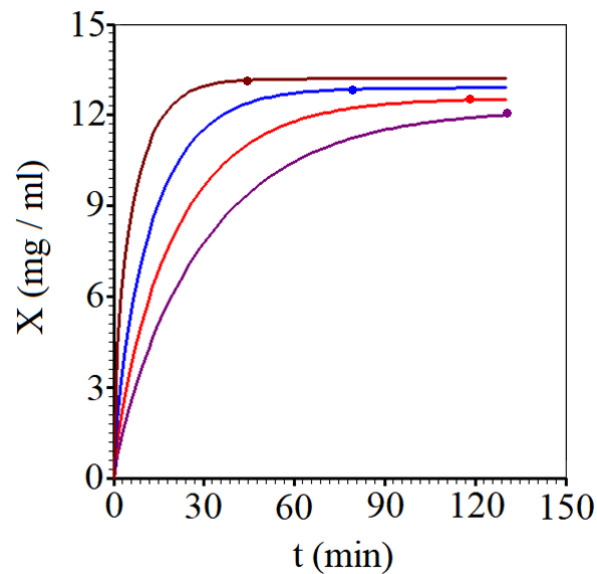


Figura 3.9. Superposição da cinética de perda de antocianinas para as frequências de agitação de 0, 50, 100 e 150 rpm, destacando os pontos em que se inicia o equilíbrio.

Uma observação da Figura 3.9 indica que, além do maior rendimento de extração (13,2 mg / ml), a frequência de agitação de 150 rpm resulta em uma significativa economia de tempo de processo (apenas 44 min).

Como no Modelo 2 as concentrações foram calculadas para cada um dos 200 volumes de controle, uma das vantagens deste tipo de modelo em relação aos modelos empíricos é a possibilidade de descrever a distribuição da perda de antocianinas dos grânulos para o meio líquido em um dado instante. Como exemplo, a Figura 3.10 apresenta a distribuição da perda de antocianinas dos grânulos para o meio em $t = 15$ min, para todas as condições experimentais.

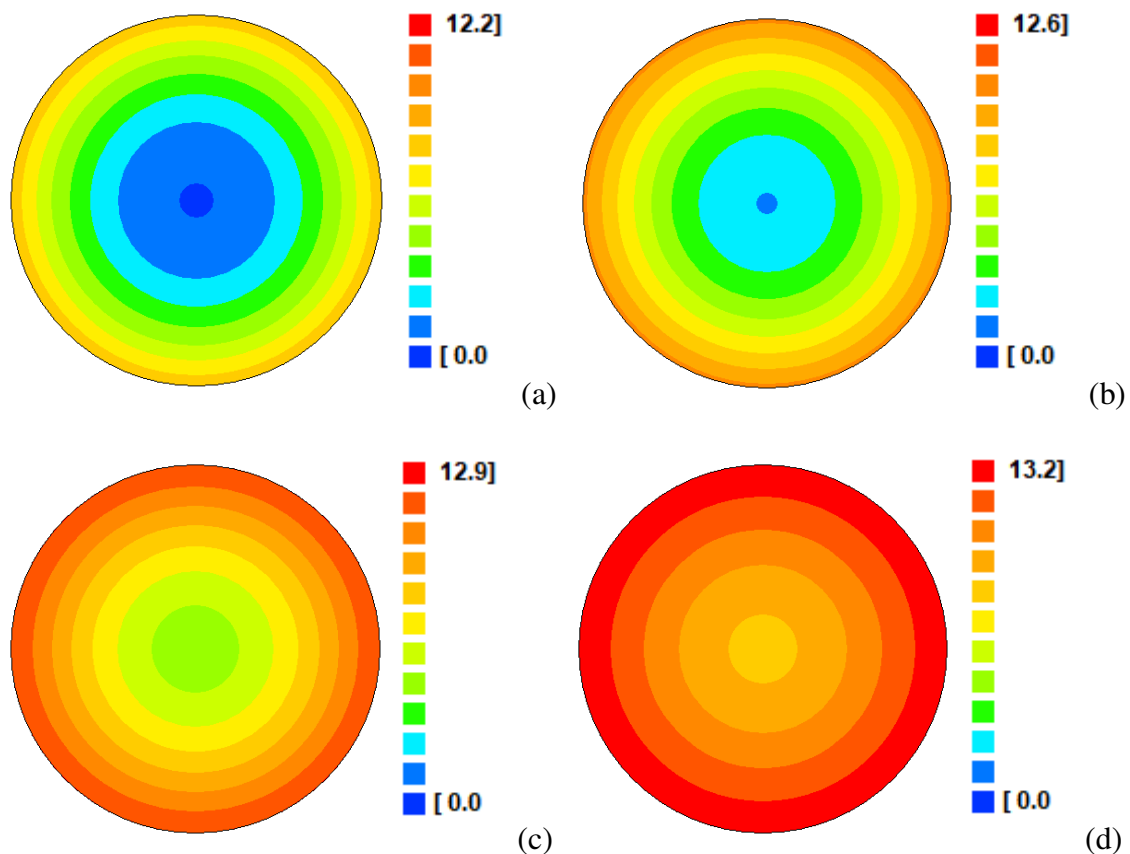


Figura 3.10 – Distribuição da perda de antocianinas dos grânulos para o meio líquido em $t = 15$ min, para as frequências de agitação de: 0 rpm (a); 50 rpm (b); 100 rpm (c); e, 150 rpm (d).

Em todos os gráficos da Figura 3.10, observou-se que em $t = 15$ min a perda de antocianinas foi mais significativa nas regiões mais externas dos grânulos, e as menores perdas do produto ocorrem nas regiões mais centrais. Embora esse seja um resultado bastante intuitivo, é interessante destacar que o Modelo 2 é capaz de prever este comportamento. Por outro lado, observando a mesma figura percebeu-se, também, o efeito da frequência de agitação do meio sobre a distribuição da perda de antocianinas dos grânulos esféricos: para as frequências estudadas, quanto maior for o seu valor, maior a concentração de antocianinas perdida para o meio. Como uma informação adicional sobre as possibilidades de aplicação do Modelo 2, uma animação mostrando as distribuições de perda de antocianinas dos grânulos nos primeiros 10 min de processo, para a frequência de agitação de 150 rpm, pode ser observada através do link www.labfit.net/150rpm.gif.

Com relação aos modelos de difusão, verificações nas Tabelas 3.1 e 3.2 mostram que os indicadores estatísticos do Modelo 2 são melhores que os correspondentes para o Modelo 1. Por outro lado, os resultados da Tabela 5 apresenta um forte crescimento do número de

Biot com o crescimento da frequência de agitação. O Número de Biot passa de 3,20 (0 rpm) para 33,0 (150 rpm), indicando um aumento considerável de mais de dez vezes. A relação entre o número de Biot e a frequência de agitação do meio pode ser observada através da Figura 3.11(a). Em adição, as relações entre a difusividade efetiva de massa e a frequência, bem como entre o coeficiente de transferência convectivo de massa e a frequência de agitação são apresentadas pelas Figuras 3.11(b) e 3.11(c), respectivamente.

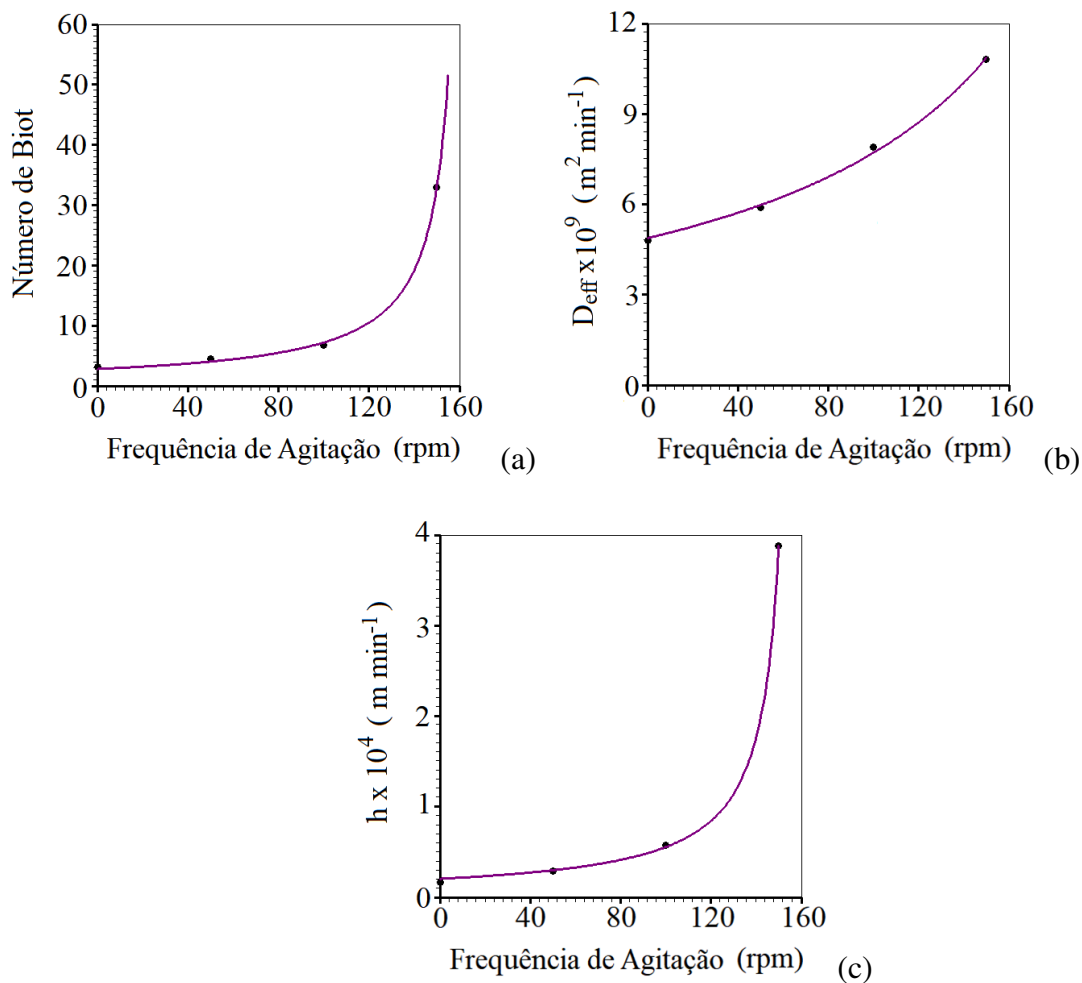


Figura 3.11. Influência da frequência de agitação do meio no processo de extração de antocianinas nos parâmetros: Número de Biot (a); Difusividade efetiva de massa (b); e, Coeficiente de transferência convectivo de massa (c).

As três curvas da Figura 3.11 foram obtidas através de um recurso do software LAB Fit, denominado “Find”, no qual ajusta todas as funções de sua biblioteca a um conjunto de dados, determinando o melhor ajuste pelo critério de menor Qui-Quadrado. No presente caso, foram estipuladas buscas por funções com apenas dois parâmetros de ajuste, e o melhor

resultado nos três casos foi a função de número 16 da biblioteca do software: $y=1/(ax+b)$. Através dos resultados da Tabela 3.2, que relacionam o número de Biot e a frequência de agitação do meio líquido, a função número 16 pode ser descrita através da Eq. 26.

$$Bi = \frac{1}{-2,179 \times 10^{-3} f + 3,572 \times 10^{-1}} \quad (26)$$

em que f é a frequência de agitação do meio ($0 \leq f \leq 150$ rpm).

Conforme pode ser observado na Figura 3.11a, para os experimentos realizados, a influência da frequência sobre o número de Biot praticamente já atingiu o seu limite máximo, em 150 rpm. Pela equação empírica determinada (Eq. 26), para $f \rightarrow 163,9$ rpm, o número de Biot já pode ser considerado infinito, isto é, a condição de contorno passa a ser do primeiro tipo. Por outro lado, para a difusividade efetiva e o coeficiente de transferência convectivo de massa, usando os resultados da Tabela 3.2, obtêm-se as seguintes expressões empíricas:

$$D_{eff} = \frac{1}{-7,535 \times 10^5 f + 2,052 \times 10^8} \quad (27)$$

e

$$h = \frac{1}{-3,095 \times 10^2 f + 4,900 \times 10^4} \quad (28)$$

É importante observar que as Eqs. 27 e 28 podem ser usadas para estimar valores de D_{eff} e h para uma dada frequência de agitação, e tais estimativas podem ser usadas para simular a cinética de extração de antocianinas para tal frequência, usando o Modelo 2; entretanto, para tal, a concentração de equilíbrio tem que ser estimada. Usando novamente a opção “Find” do LAB Fit, obtêm-se uma reta dada pela Eq. 29.

$$X_{eq} = 6,60 \times 10^{-3} f + 12,2. \quad (29)$$

em mg/mL. O gráfico referente à Eq. 29 é dado pela Figura 3.12.

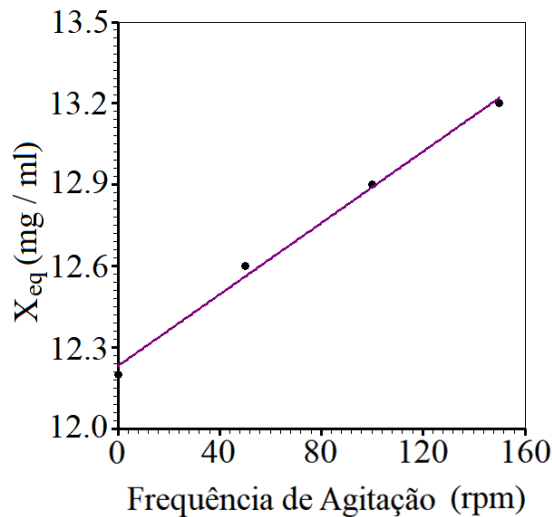


Figura 3.12 – Influência da frequência de agitação do meio no processo de extração de antocianinas no valor da concentração de equilíbrio.

Como exemplo, deseja-se o processo de extração de antocianinas para a frequência de agitação de 120 rpm, ao invés de se realizar um novo experimento, apenas é necessário determinar D_{eff} ($m^2 \text{ min}^{-1}$) e h (m/min) através das Eqs. 28 e 29 para esta frequência: $D_{eff} = 8.705 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{min}/h = 8.432 \times 10^{-5} \text{ m}/\text{min}$. Em adição, a concentração de equilíbrio dada pela Equação (30) resulta em $X_{eq} = 13,0$. Assim, uma simples simulação usando o Modelo 2, para 130 min de extração, resulta no gráfico da Figura 3.13.

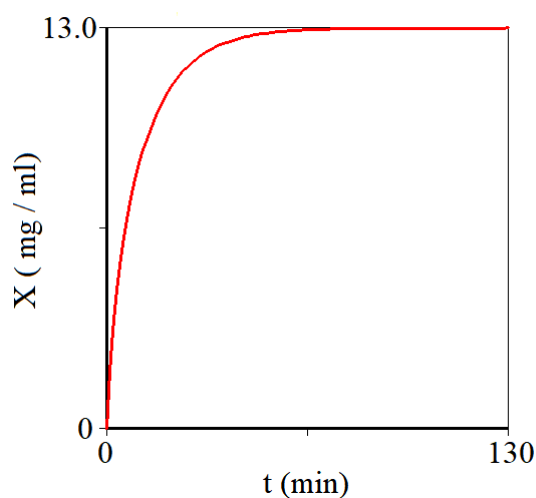


Figura 3.13. Simulação da cinética de perda de antocianinas para as frequências de agitação de 120 rpm.

Os resultados da simulação possibilitam estimar que o tempo para o equilíbrio é de 68 min, compatível com os demais resultados para esta grandeza.

4. CONCLUSÕES

Quanto à descrição da cinética de extração de antocianinas de um meio sólido para um meio líquido, os indicadores permitem concluir que o Modelo 2, que considera a condição de contorno do terceiro tipo para a equação de difusão, é o mais adequado para o processo, em todos os casos em estudo.

Em relação à agitação, é possível notar que, até um valor limite (179,7 rpm), quanto maior a frequência, menor a o tempo para alcançar a concentração de equilíbrio. Embora seja uma conclusão muito intuitiva, este resultado pode ser previsto pelo modelo proposto.

Na maior frequência de agitação avaliada (150 rpm), a condição limite do primeiro tipo para a equação de difusão descreve satisfatoriamente a cinética do fenômeno de extração de antocianinas. No entanto, mesmo neste caso, a fronteira condição do terceiro tipo leva à melhores indicadores estatísticos.

Sob as condições experimentais estudadas é possível obter equações empíricas para os parâmetros do processo como função da frequência de agitação, permitindo prever o comportamento de uma nova cinética de extração para uma nova frequência estabelecida, sem a necessidade de realizar um novo experimento.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BONFIGLI, M.; GODOY, E.; REINHEIMER, M.A.; SCENNA, N.J. Comparison between conventional and ultrasound assisted techniques for extraction of anthocyanins from grape pomace. Experimental results and mathematical modeling. **Journal of Food Engineering**, v. 207, p. 56-72, 2017.

BUCIC KOJIC, A.; PLANINIC, M.; TOMAS, S.; BILIC, M.; VALIC, D. Study of solid liquid extraction kinetics of total polyphenols from grape seeds. **Journal of Food Engineering**, v. 81, p. 236-242, 2007.

CACACE, J. E.; MAZZA, G. Optimization of extraction of anthocyanins from black currants with aqueous ethanol. **Journal of Food Science**, v. 68, p. 240-248, 2003.

CASTILLO SANTOS, K.; RUIZ LÓPEZ, I. I.; RODRÍGUEZ JIMENES, G. C.; CARRILLO AHUMADA, J.; GARCÍA ALVARADO, M. A. Analysis of mass transfer equations during

solid liquid extraction and its application for vanilla extraction kinetics modeling. **Journal of Food Engineering**, n. 192, v. 1, p. 36-44, 2017.

CHAN, C. H.; YUSOFF, R.; NGOH, G. C. Modeling and kinetics study of conventional and assisted batch solvent extraction. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, p. 1169-1186, 2014.

CISSÉ, M.; BOHUON, P.; SAMBE, F.; KANE, C.; SAKHO, M.; DORNIER, M. Aqueous extraction of anthocyanins from *Hibiscus sabdariffa*: Experimental kinetics and modeling. **Journal of Food Engineering**, n. 109, v.1, p. 16-21, 2012

D'ALESSANDRO, L. G.; DIMITROV, K.; VAUCHEL, P.; NIKOV, I. Kinetics of ultrasound assisted extraction of anthocyanins from *Aronia melanocarpa* (black chokeberry). **Chemical Engineering Research and Design**, n. 92, v. 10, p. 1818-1826, 2013.

DYRBY, M. D.; WESERGAARD, N.; STAPELFELDT, H. Light and heat sensitivity of red cabbage extract in soft drink model systems. **Food Chemistry**, n. 72, v. 4, p. 431-437, 2001.

ESPINOZA PEREZ, J. D.; VARGAS, A.; ROBLES OLVERA, V. J.; RODRÍGUEZ JIMENES, G. C.; GARCIA ALVARADO, M. A. Mathematical modeling of caffeine kinetic during solid-liquid extraction of coffee beans. **Journal of Food Engineering**, v. 81, p. 72-78, 2007.

GARCIA PEREZ, J. V.; GARCÍA ALVARADO, M. A. L.; CARCE, J. A.; MULET, A. Extraction kinetics modeling of antioxidants from grape stalk (*Vitis vinifera* var. Bobal): Influence of drying conditions. **Journal of Food Engineering**, v. 101, p. 49-58, 2010

GIUSTI, M. M.; WROLSTAD, R. E. Acylated anthocyanins from edible sources and their applications in food systems. **Biochemical Engineering Journal**, v. 14, p. 217-225, 2003.

HASLER, C. M. The changing face of functional foods. **Journal American College Nutrition**, n. 19, v. 5, p. 499-506, 2000.

LAPORNIK, B.; PROSEK, M.; WONDRA, A. G. Comparison of extracts prepared from plant by-products using different solvents and extraction time. **Journal of Food Engineering**, n. 71, v. 2, p. 214-222, 2005

LIN, C.; XIA, G.; LIU, S. Modeling and comparison of extraction kinetics of 8 catechins, gallic acid and caffeine from representative white teas, **LWT - Food Science and Technology**, v. 83, p. 1-9, 2017.

PAN, Z.; QU, W.; MA, H.; ATUNGULU, G. G.; MCHUGH, TARA, H. M. Continuous and pulsed ultrasound assisted extractions of antioxidants from pomegranate peel. **Ultrasonics Sonochemistry**, n. 18, v. 5, p. 1249-1257, 2011.

SILVA, C. M. D. P. S.; SILVA, W. P. da; FARIAS, V. S. O.; GOMES, J. P. Effective diffusivity and convective mass transfer coefficient during the drying of bananas. **Engenharia Agrícola**, n. 32, v.2, p 342-353, 2012.

SILVA, W. P. da; SILVA, C. M. D. P. S., CAVALCANTI, C. G. B., SILVA, D. D. P. S.; SOARES, I. B.; OLIVEIRA, J. A. S.; SILVA, C. D. P. S. LAB Fit Curve Fitting: A software in Portuguese for treatment of experimental data. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, n. 26, v. 4, p. 419-427, 2004.

SILVA, W. P. da; SILVA, C. M. D. P. S.; GAMA, F. J. A., GOMES, J. P. Mathematical models to describe thin layer drying and to determine drying rate of whole bananas. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, n. 13, v. 1, p. 67-74, 2014.

SILVA, W. P. da; SILVA, C. M. D. P. S.; GOMES, J. P. Drying description of cylindrical pieces of bananas in different temperatures using diffusion models. **Journal of Food Engineering**, n. 117, v.3, p. 417-424, 2013.

TAO, Y.; ZHANG, Z.; SUN, DA W. Experimental and modeling studies of ultrasound assisted release of phenolics from oak chips into model wine. **Ultrasonics Sonochemistry**, n. 21, v. 5, p. 1839-1848, 2014a.

TAO, Y.; ZHANG, Z.; SUN, DA W. Kinetic modeling of ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from grape marc: Influence of acoustic energy density and temperature. **Ultrasonics Sonochemistry**, n. 21, v. 4, p. 1461-1469, 2014b.

TURKER, N.; ERDOGDU, F. Effects of pH and temperature of extraction medium on effective diffusion coefficient of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucus carota* var. L.). **Journal of Food Engineering**, n. 76, v. 4, p. 579-583, 2006.

CAPÍTULO IV

ARTIGO 3

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO CINÉTICO DE EXTRAÇÃO DAS
ANTOCIANINAS DOS FRUTOS DE JAMBOLÃO UTILIZANDO MODELOS
DIFUSIVOS**

DESCRIÇÃO DO COMPORTAMENTO CINÉTICO DE EXTRAÇÃO ANTOCIANINAS DOS FRUTOS DE JAMBOLÃO UTILIZANDO EQUAÇÕES EMPÍRICAS

RESUMO: Na literatura, em geral, a cinética de extração de compostos bioativos de um sistema sólido-líquido é descrita por modelos de difusão e pelo modelo de Peleg. Neste estudo, quatro experimentos sobre a cinética de extração de antocianinas de jambolão, em diferentes frequências de agitação do meio (0, 50, 100 e 150 rpm), são descritas por modelos empíricos com até dois parâmetros de ajuste. De acordo com os indicadores estatísticos, o melhor modelo para descrever os processos cinéticos foi o de Page, sendo utilizado também para determinar as taxas de extração e estimar os tempos de processo para cada frequência de agitação. O tempo de extração para 150 rpm de frequência é aproximadamente seis vezes menor que a de 0 rpm. Assim, a frequência de 150 rpm pode ser recomendada para aplicações industriais, pois o tempo de processo é uma variável importante no custo de produção.

Palavras chave: cinética, rotação e antocianinas

DESCRIPTION OF THE KINETIC BEHAVIOR OF ANTOCIANINE EXTRACTION OF JAMBOLON FRUIT USING EMPIRICAL EQUATIONS

ABSTRACT: In the literature, in general, the kinetics of extraction of bioactive compounds from a model is described by diffusion models and the Peleg model. In this study, experiments on the extraction kinetics of jobba anthocyanins, the different media agitation frequencies (0, 50, 100 and 150 rpm), are described by empirical models with up to two adjustment parameters. According to the statistical indicators, the best model to describe the kinetic processes was Page, which was also used to determine the extraction rates and to estimate the process times for each frequency of agitation. The extraction rate for the 150 rpm is rhythmically lower than sometimes minus 0 rpm. Thus, a frequency of 150 rpm can be applied to industrial applications, since the processing time is an important variable without cost of production.

Key words: kinetics, rotation and anthocyanins

1. INTRODUÇÃO

Corantes alimentícios são aditivos alimentares acrescentados propositadamente nos alimentos com a intenção de possibilitar e/ou intensificar sua cor, tornando a aparência sensorial do produto mais agradável aos olhos do consumidor e favorecendo a aceitabilidade dos produtos alimentares. Em virtude do aumento no número de substâncias com poder corante e de sua utilização estendida aos alimentos e bebidas, fez-se necessário o controle de suas aplicações emanando uma maior preocupação com possíveis efeitos à saúde humana. A segurança dos pigmentos sintéticos foi questionada, levando a uma redução no número de corantes alimentares permitidos. Como resultado, o interesse em corantes naturais aumentou consideravelmente, principalmente por causa da aparente falta de toxicidade (PRADO e GODOY, 2003; GIUSTI e WROLSTAD, 2003; CHETHANA et al., 2007).

Os pigmentos naturais geralmente são bioativos que, além de desempenhar a função de conceder cor, ocasionam saúde e bem-estar. Há ainda, indícios científicos sobre as ações biológicas desses detectadas em *in vitro*. As antocianinas são derivados de poli hidroxí e polimetoxi glicosilados dos sais de 2 fenilbenzopirílio (*flavilium*) os quais estão presentes em várias frutas, vegetais e flores. São obtidas em amplo número de espécies de plantas, algumas das quais já foram experimentadas como fonte industrial em potencial. Em função da sua natureza polar, elas são solúveis em água ou solventes orgânicos polares, que facilita a sua incorporação em sistemas alimentares aquosos (HASLER, 2000; LAJOLO, 2002; MARIANNE et al., 2001; CONSTANT, STRINGHETA e SANDI, 2002).

A presença de antocianinas é universalmente associada a frutas coloridas atraentes ao redor do mundo, como uvas, morangos, framboesas, romãs, manga, figos, vermelho repolho, jabuticaba e batata doce. O jambolão apresenta uma coloração roxo intensa devido ao grande teor de compostos antociânicos, igualmente identificados em frutas como a uva (*Vitis* sp.), o mirtilo (*Vaccinium myrtillus*) e a jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*), que demonstra como benefício a alta solubilidade em misturas aquosas. O alto teor de antocianinas apresentados no jambolão são similares ao teor detectados nos mirtilos que há pouco tempo foi anunciada como a primeira *commodity* nutracêutica de elevada importância comercial. Os resultados explicitados indicam que a alta atividade antioxidante do extrato de jambolão, juntamente ao grande potencial corante, com atributos apetecíveis de solubilidade e estabilidade, seriam capazes incentivar a inclusão do extrato como aditivo natural para ser utilizado tanto em alimentos como em formulações farmacêuticas (LIU et al., 2004; FRANCIS, 1989; VEIGAS et al., 2007).

A extração de compostos bioativos, como as antocianinas é realizada normalmente a extração sólido-líquido por imersão. Sendo influenciada pela natureza química, método de extração utilizado, tamanho da partícula, tempo e condições de armazenamento, assim como a presença de substâncias interferentes. Concomitantemente com os solventes alcoólicos, o uso de ácidos favorece na extração, pois auxiliar na penetração do solvente nos tecidos das frutas e vegetais, além de aumentar a estabilidade dos extratos por dificultar o aparecimento de fungos que degradam as antocianinas. O meio ácido também faz com que as antocianinas se encontrem predominantemente na forma de cátion flavilium, o qual apresenta coloração vermelha em solução aquosa (AZEVEDO, 2010; SILVA, 2011; FAVARO; 2008; REVILLA et al., 1998).

Para descrever e otimizar o processo de extração, normalmente os autores utilizam a segunda lei de difusão de Fick (CACACE e MAZZA, 2003; CISSÉ et al., 2012; BUCIC KOJIC et al., 2007, ESPINOZA PEREZ et al., 2007; GARCIA PEREZ et al., 2010; TAO et al., 2014; BONFIGLI, REINHEIMER e SCENNA, 2017). Também é possível descrever o processo de extração por meio de equações empíricas, cujo fundamento baseia-se no princípio da transferência de massa, princípio também utilizado em processos de secagem.

Neste trabalho objetivou-se conduzir experimentos envolvendo a extração de antocianinas a partir do jambolão, utilizando diferentes frequências de agitação do meio e propor modelos empíricos para descrever o processo de extração, escolhendo aquele com melhores indicadores estatísticos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Secagem da polpa

Para se obter amostras com o mesmo teor de água para todos os estudos de extração, todo o produto obtido foi descongelado, depois seco à 40 °C em uma estufa com circulação de ar, durante 48 h. A polpa seca obtida, com 12% de teor de água, foi armazenada hermeticamente à temperatura ambiente até o momento de sua utilização. Após a secagem, e um pouco antes do processo de extração, o material foi peneirado e observou-se que o produto final obtido era composto de grânulos, com geometria aproximadamente esférica. Os raios de

30 grânulos foram medidos com um micrômetro, o que possibilitou estimar o raio médio da esfera equivalente a estes grânulos.

2.2. Cinética de extração

Para a extração do corante do jambolão utilizou-se a proporção de uma parte de fruto para 20 partes do solvente constituído por álcool etílico 70% acidificado com ácido clorídrico a pH 3,0, em um erlenmeyer de vidro de 500 mL, possuindo: 173 mm de altura, tendo sua abertura superior 29,7 mm e de fundo 95 mm. A temperatura de extração foi fixada em 35 °C. Para determinar a melhor rotação de extração, foi realizado um estudo cinético com quatro frequências distintas (0, 50, 100 e 150 rpm) em intervalos de tempo específicos (0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, ..., 120 e 130 min), utilizando-se a incubadora com agitação da marca Tecnal®, modelo TE 421. A configuração experimental utilizada está descrita esquematicamente na Figura 4.1. O equipamento possui uma placa de agitação orbital, com deslocamento médio de 28 mm, no qual os erlenmeyer são encaixados para controle da rotação. Foram recolhidos 5 mL da solução para análise e avaliou-se a concentração de antocianinas totais.

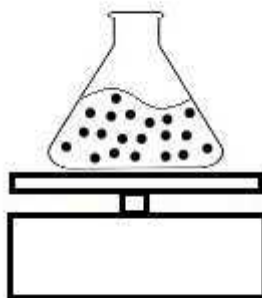


Figura 4.1. Configuração experimental utilizada.

Para determinação de antocianinas, utilizou-se o método descrito por Francis (1982). Realizou-se a leitura no espectrofotômetro UV-Vis com comprimento de onda de 535 nm. O “branco” foi composto apenas da solução de etanol-HCl (1,5 N).

2.2.1 Modelos empíricos

Diversas vezes, as equações empíricas são vistas como um recurso que apenas serve para descrever a cinética de secagem de camada fina de um produto agrícola. Assim, para descrever a dispersão de calor em um corpo durante a secagem, utiliza-se uma expressão envolvendo a taxa de secagem (KARIM e HAWLADER, 2005; MARIANI et al., 2008), aplicando um modelo empírico para determinar esta taxa. Outros processos difusivos, como o processo de extração estudado neste trabalho, podem ter sua cinética descrita por esse tipo de modelo empírico. Nesse contexto, para descrever a cinética de extração de compostos através de equações empíricas, foram estabelecidos os seguintes pressupostos:

- 1) O número de parâmetros de ajuste das equações empíricas deve ser apenas um ou dois;
- 2) Uma expressão matemática para a taxa de extração em função do tempo deve ser obtida a partir da equação empírica;
- 3) Uma expressão matemática para o tempo de extração em função da concentração de antocianinas deve ser obtida a partir da equação empírica.

Do pressuposto número 1, a concentração de antocianinas no tempo t deve ser dado por uma expressão do tipo:

$$X = X_{eq} + (X_i - X_{eq})f(t, a, b), \quad (1)$$

onde $f(t, a, b)$ é uma função com 1 ou 2 parâmetros de ajuste (a e b). Essa função deve satisfazer todos os pressupostos estabelecidos. Por outro lado, a Eq. 1 pode ser modificada para expressar uma concentração de antocianinas e flavonoides adimensional no tempo t como se segue:

$$X^* = f(t, a, b) \quad (2)$$

em que:

$$X^* = \frac{X - X_{eq}}{X_i - X_{eq}}. \quad (3)$$

Foram realizadas diversas pesquisas na literatura (TURHAN et al., 2002; AKPINAR e BICER, 2005; GHAZANFARI et al., 2006; GANESAPILLAI et al., 2008; ROBERTS et al.,

2008; HII et al., 2009; DIAMANTE Et al., 2010; KALETA e GORNICKI, 2010; KUMAR et al., 2010; MERCALI et al., 2010; MUNDADA et al., 2011; TUNDE AKINTUNDE e OGUNLAKIN, 2011; SILVA et al., 2012c), a fim de encontrar equações empíricas que satisfaçam os pressupostos estabelecidos. Os modelos selecionados são apresentados na Tabela 4.1 (para representar perda e ganho).

Tabela 4.1. Modelos empíricos para descrever a cinética da perda em um processo.

Modelo	Nome	Equação	Referência
1	Lewis	$X^* = e^{-at}$	Kaleta e Gornicki (2010)
2	Henderson and Pabis	$X^* = a e^{-bt}$	Diamante et al. (2010)
3	Wang and Singh	$X^* = 1 + at + bt^2$	Kaleta e Gornicki (2010)
4	Peleg	$X^* = 1 - t/(a + bt)$	Mercali et al. (2010)
5	Page	$X^* = e^{-at^b}$	Diamante et al. (2010)
6	Silva et al.	$X^* = e^{-at - b\sqrt{t}}$	Silva et al. (2012b)

A partir dos modelos apresentados na Tabela 4.1, as expressões matemáticas para a taxa de extração em função do tempo são expressas na Tabela 4.2. Essa tabela também mostra as expressões para determinar o tempo de extração para uma determinada concentração de antocianinas adimensional. Com relação às expressões do tempo de extração indicado na Tabela 4.2, o sinal apropriado antes da raiz nos modelos 3 e 6 deve satisfazer o fato de que t é zero quando é igual a 1.

Tabela 4.2. Expressões de taxa de perda e tempo de extração obtidas através dos modelos empíricos.

Modelo	Taxa de extração	Tempo de extração
1	$dX^* / dt = -a e^{-at}$	$t = -\ln X^* / a$
2	$dX^* / dt = -ab e^{-bt}$	$t = -\ln(X^* / a) / b$
3	$dX^* / dt = a + 2bt$	$t = \left(-a \pm \sqrt{a^2 - 4b(1 - X^*)} \right) / (2b)$
4	$dX^* / dt = -a / (a + bt)$	$t = a(1 - X^*) / (1 - b + bX^*)$
5	$dX^* / dt = -abt^{b-1} e^{-at^b}$	$t = \left(-\ln X^* / a \right)^{1/b}$
6	$dX^* / dt = -(a + bt)^{-1/2}$	$t = \left[\left(-b \pm \sqrt{b^2 - 4a \ln X^*} \right) / (2a) \right]^2$

Os modelos empíricos foram montados nos conjuntos de dados experimentais, utilizando a regressão não linear através do software LAB Fit Curve Fitting Software (SILVA et al., 2004) e os resultados foram avaliados através dos indicadores estatísticos do Qui-Quadrado e do coeficiente de determinação (BEVINGTON e ROBINSON, 1992; TAYLOR, 1997).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Cinética de extração modelo empírico

Os dados experimentais da cinética de extração de antocianinas foram analisados tendo o processo descrito através de cinco modelos empíricos e dois difusivos. Um dos modelos de difusão (Modelo 1) pressupôs condição de contorno do primeiro tipo sendo usada a solução analítica da equação de difusão para uma esfera de raio médio $R = 0,92$ mm, na descrição do processo. O segundo modelo de difusão (Modelo 2) pressupôs condição de contorno do terceiro tipo sendo usada uma solução numérica para a equação de difusão. Para o método dos volumes finitos, com uma formulação totalmente implícita (PATANKAR, 1980) utilizou-se na discretização. Para esses dois últimos modelos, os parâmetros de processo foram considerados constantes. Para o Modelo 2, dividiu-se o domínio esférico em 200 volumes de controle, o tempo de processo foi dividido em 500 passos. Em cada passo de tempo, os sistemas de equações foram resolvidos por Tridiagonal Matrix Algorithm method, i.e., TDMA (Press et al., 1996). Estudos previamente realizados, mas não reportados neste artigo, indicam que tais valores são suficientemente refinados, de forma que os seis primeiros algarismos de cada valor obtido na simulação são independentes de maiores refinamentos.

3.2. Dados experimentais

Os dados experimentais para a concentração de antocianinas extraídas dos grânulos pelo meio líquido, na temperatura de 35 °C, com agitação de 0, 50, 100 e 150 rpm, podem ser observados através da Figura 4.2.

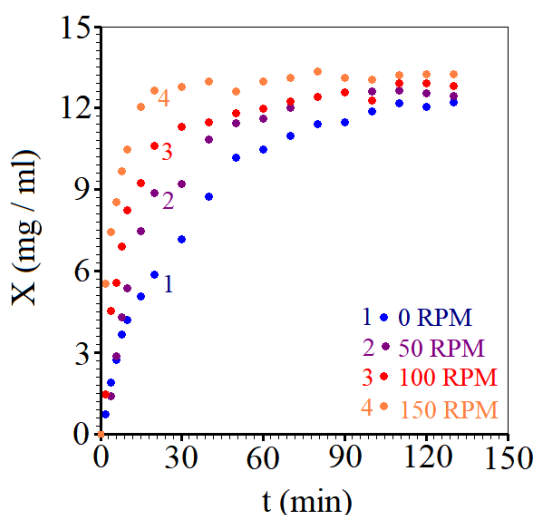


Figura 4.2. Dados experimentais da concentração de antocianinas extraídas à 35 °C, com a frequência de agitação do meio de 0, 50, 100 e 150 rpm.

Os valores das concentrações iniciais de antocianinas perdidas pelos grânulos para o meio líquido são todos zero. Por outro lado, a partir de uma inspeção dos dados experimentais, pode se estimar os valores de equilíbrio para cada frequência de agitação, o que é dado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Concentração de antocianinas perdidas pelos grânulos para o meio líquido referente a cada frequência de agitação.

Perda de antocianinas dos grânulos		
Frequência de agitação (rpm)	Concentração inicial (mg/mL)	Concentração de equilíbrio (mg/mL)
0	0	12,2
50	0	12,6
100	0	12,9
150	0	13,2

Uma análise da Tabela 4.3 confirma o que intuitivamente se espera como resultado da agitação do meio: aumento do valor da concentração de equilíbrio de antocianinas extraídas dos grânulos.

4.4. Modelos empíricos: Cinética de extração

Os resultados obtidos para os modelos empíricos ajustados aos dados experimentais estão contidos na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 Resultados obtidos para os modelos empíricos ajustados aos dados experimentais.

Modelo	Frequência (rpm)	Parâmetros do <i>a</i>	modelo <i>b</i>	R^2	χ^2
Henderson & Pabis	0	0,9696	$3,279 \times 10^2$	0,9951	1,6695
	50	1,025	$5,361 \times 10^2$	0,9903	2,9666
	100	0,9888	$8,780 \times 10^2$	0,9873	5,8307
	150	0,9422	$1,719 \times 10^1$	0,9866	3,2878
Lewis	0	$3,434 \times 10^2$		0,9946	2,1244
	50	$5,171 \times 10^2$		0,9899	3,1349
	100	$8,934 \times 10^2$		0,9879	5,8630
	150	$1,846 \times 10$		0,9867	3,9903
Page	0	$4,475 \times 10^2$	0,9218	0,9957	1,5183
	50	$5,062 \times 10^2$	1,008	0,9899	3,1315
	100	$1,362 \times 10$	0,8082	0,9872	4,2792
	150	$3,085 \times 10$	0,7172	0,9961	0,8822
Peleg	0	1,900	$6,559 \times 10^2$	0,9960	1,3431
	50	1,177	$6,742 \times 10^2$	0,9838	5,3691
	100	0,5740	$7,278 \times 10^2$	0,9894	3,3609
	150	0,2273	$7,278 \times 10^2$	0,9914	1,9080
Silva et al.	0	$2,904 \times 10^2$	$2,655 \times 10^2$	0,9961	1,3836
	50	$5,723 \times 10^2$	$2,063 \times 10^2$	0,9902	3,0030
	100	$6,318 \times 10^2$	$7,526 \times 10^2$	0,9860	5,1996
	150	$8,056 \times 10^2$	$2,521 \times 10$	0,9967	0,7718

Uma análise da Tabela 4.4 possibilita observar que, de uma maneira geral, todos os modelos empíricos propostos representam razoavelmente bem o processo estudado. Entretanto, o modelo de Silva et al. (SILVA et al., 2012c) foi o melhor, ou o segundo melhor, em três dos quatro estados de agitação do meio de extração, enquanto que Peleg (MERCALI

et al., 2010) foi o melhor modelo para dois estados. Vale salientar que o modelo de Peleg pode ser interpretado como uma equação que resulta da lei de taxa de concentração de segunda ordem possibilitando dar um significado físico para os parâmetros obtidos por ajuste de curvas (PAN et al., 2011; TAO et al., 2014a). Assim, o modelo de Peleg foi inicialmente escolhido para a descrição do processo de extração, e as cinéticas da perda de antocianinas dos grânulos para o meio líquido são descritas conforme a Figura 4.3

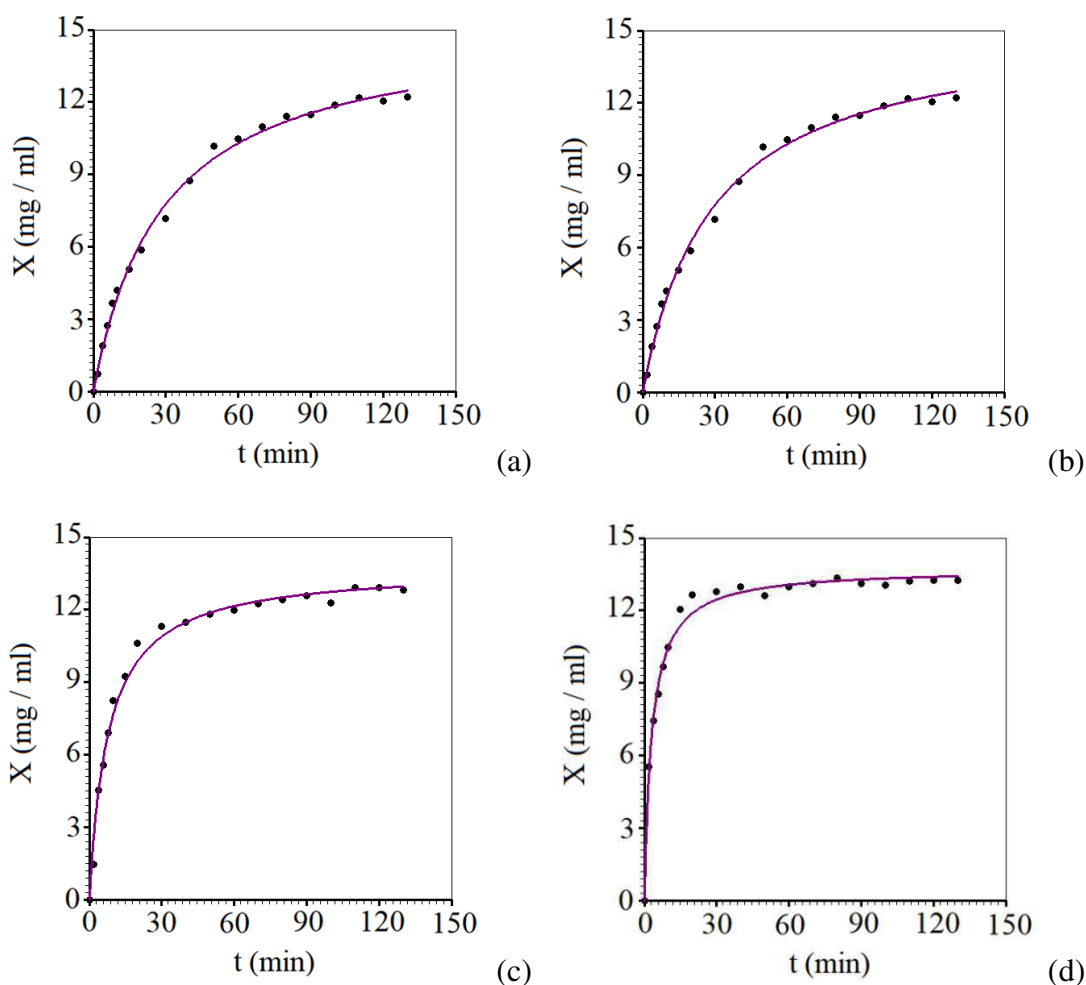


Figura 4.3. Cinética da perda de antocianina dos grânulos a 35 °C para o meio líquido, descrita pelo modelo de Peleg, com agitação do meio de: 0 rpm (a); 50 rpm (b); 100 rpm (c); 150 rpm (d).

Embora o modelo de Peleg seja usado na literatura para descrever a cinética de extração de antocianinas e de outros compostos (PAN et al., 2011; D’ALESSANDRO et al., 2013; TAO et al., 2014a; LIN et al., 2017), uma inspeção da Figura 4.2 indica que esse

modelo não definiu bem a concentração de equilíbrio, em especial para as frequências de 0, 50 e 100 rpm. Os gráficos da Figura 4.3 sugerem que a concentração poderia continuar aumentando para tempos posteriores a 130 min fato não percebido na Figura 4.3, na qual apresenta os dados experimentais. Claramente, a Figura 4.3 indica que que em $t = 130$ min as concentrações atingiram seus valores de equilíbrio para todas as agitações do meio. Assim, tal observação sugere que o modelo de Peleg seja descartado nesta pesquisa e o modelo de Silva et al. seja avaliado na descrição do processo. Vale salientar que o modelo de Silva et al. foi quem melhor descreveu o processo de extração para o maior rendimento, sendo referente à agitação de 150 rpm. Assim, escolhendo esse modelo para representar as cinéticas de extração de antocianinas, obtém-se os gráficos correspondentes na Figura 4.4.

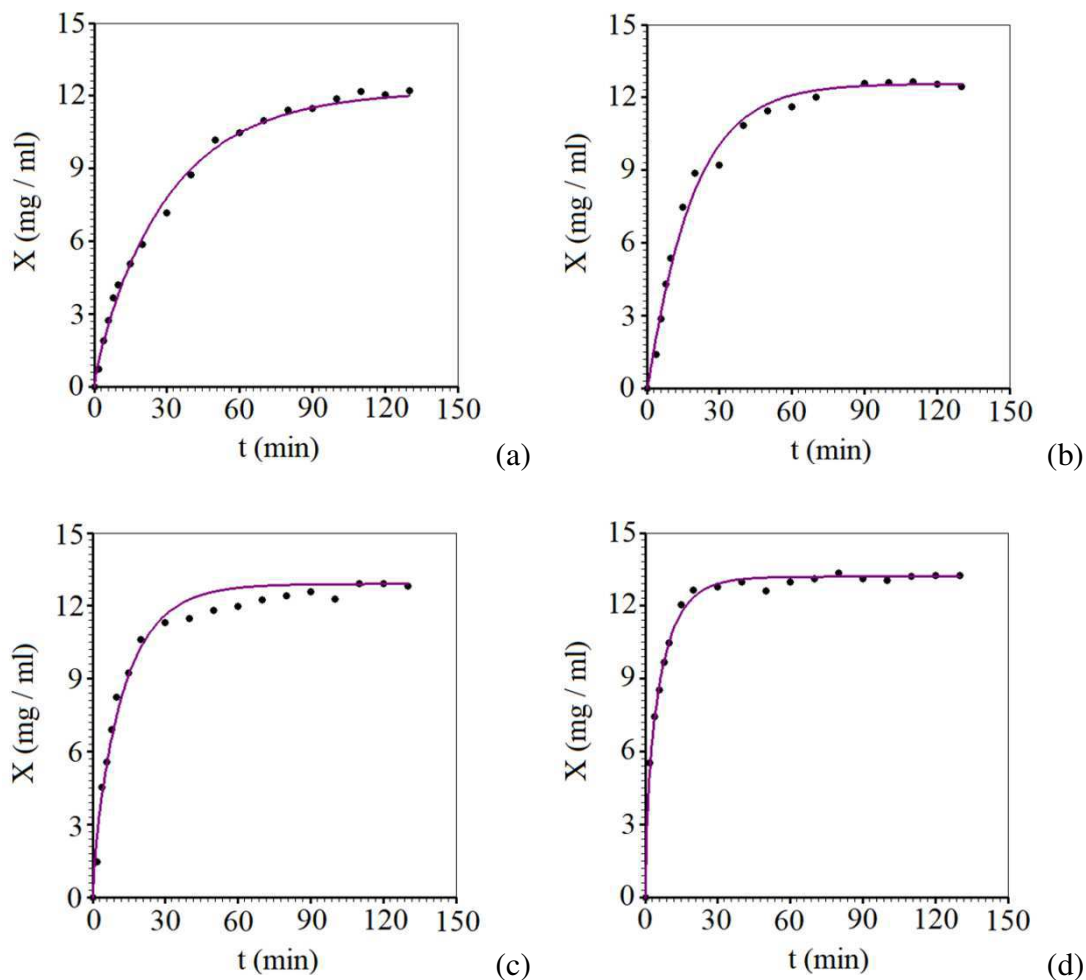


Figura 4.4 – Cinética da perda de antocianina dos grânulos a 35 °C para o meio líquido, descritas pelo modelo de Silva et al, com agitação do meio de: 0 rpm (a); 50 rpm (b); 100 rpm (c); e, 150 rpm (d).

Além dos bons indicadores estatísticos, os gráficos referentes ao modelo de Silva et al. definem bem a concentração de equilíbrio, particularmente para as agitações de 50, 100 e 150 rpm. Dessa forma, dentre os modelos empíricos estudados, esse foi considerado o mais indicado para descrever os experimentos da cinética de extração de antocianinas. Assim, a taxa de extração de antocianinas dos grânulos pelo meio líquido, dada por dX/dt , pode ser determinada derivando-se a equação de Silva et al. com relação ao tempo, resultando na expressão dada a seguir (SILVA et al., 2014):

$$dX / dt = -(a + bt^{-1/2} / 2)e^{-at-b\sqrt{t}} \quad (4)$$

Dessa forma, para os quatro experimentos, pode se observar que as taxas de extração, dX/dt , são dadas conforme pode ser mostrado na Figura 4.5.

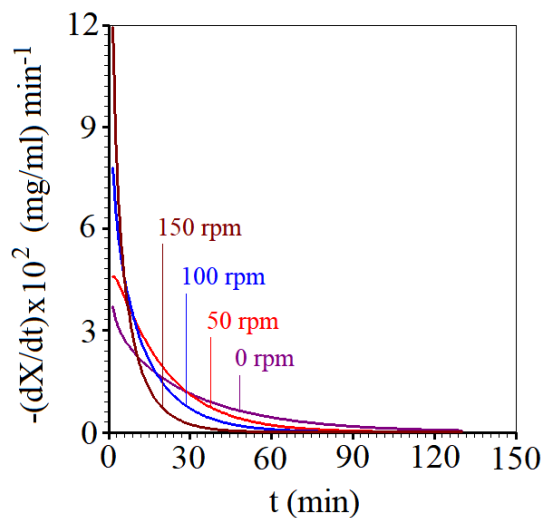


Figura 4.5 – Taxa de extração de antocianina dos grânulos pelo meio líquido para todas as condições experimentais.

Observa-se na Figura 4.5 que no início do processo, quanto maior a frequência de agitação do meio, maior a taxa de extração. Em adição, verificou-se também que durante todo o tempo, para todas as frequências, o processo ocorreu exclusivamente em um período de taxa decrescente desde o início até o momento em que se iniciou o equilíbrio. A partir desse momento, encerrou-se o período de extração e a taxa de extração dX/dt assumiu o valor zero.

4. CONCLUSÕES

O extrato obtido possui um grande potencial antioxidante, podendo ser utilizado nas indústrias de alimentos, cosméticos e medicamentos. Neste contexto, como resultado deste estudo, é possível concluir que:

(a) a cinética de extração das antocianinas a partir de frutos de jambolão, em todas as frequências de agitação, ocorre em taxas exclusivamente decrescentes;

(b) incremento na agitação reduz substancialmente o tempo do processo.

(c) além da equação de Peleg, modelos empíricos como a equação de Page pode ser usada para descrever curvas de crescimento, determinar taxas de extração e prever tempos de processamento para uma concentração previamente estipulada.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKPINAR, E. K.; BICER, Y. Modelling of the drying of eggplants in thin layers. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 40, n. 3, p. 273-281, 2005.

BEVINGTON, P. R.; ROBINSON, D. K. **Data reduction and error analysis for the physical sciences**. 2ª ed., WCB/McGraw Hill, Boston, 1992.

GANESAPILLAI, M.; REGUPATHI, I.; MURUGESAN, T. An empirical model for the estimation of moisture ratio during microwave drying of plaster of Paris. **Drying Technology**, v. 26, n. 7, p. 963-978, 2008.

DIAMANTE, L. M.; IHNS, R.; SAVAGE, G. P.; VANHANEN, L. A new mathematical model for thin layer drying of fruits. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 45, n. 9, p. 1956-1962, 2010.

GHAZANFARI, A.; EMAMI, S.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. Thin layer drying of flax fiber: II modeling drying process using semi theoretical and empirical models. **Drying Technology**, v. 24, n. 12, p. 1637-1642, 2006.

HII, C.L.; LAW, C. L.; CLOKE, M. Modeling using a new thin layer drying model and product quality of cocoa. **Journal of Food Engineering**, v. 90, n. 2, p.191-198, 2009.

KARIM, M. A.; HAWLADER, M. N. A. Drying characteristics of banana: Theoretical modelling and experimental validation. **Journal of Food Engineering**, v. 70 n. 1, p. 35-45. 2005.

- KALETA, A.; GÓRNICKI, K. Evaluation of drying models of apple (var. McIntosh) dried in a convective dryer. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 45, n. 5, p. 891-898, 2010.
- KUMAR, R.; JAIN, S.; GARG, M. K.; Drying behaviour of rapeseed under thin layer conditions. **Journal of Food Science and Technology**, v. 47, n. 3, p. 335-338, 2010.
- LUIKOV, A. V. **Analytical heat diffusion theory**. New York: Academic Press, 1968.
- MARIANI, V. C.; LIMA, A. G. B.; COELHO, L. S. Apparent thermal diffusivity estimation of the banana during drying using inverse method. **Journal of Food Engineering**, v. 85, n. 4, p. 569-579, 2008.
- MERCALI, G. D.; TESSARO, I. C.; NORENA, C. P. Z.; MARCZAK, L. D. F. Mass transfer kinetics during osmotic dehydration of bananas (*Musa sapientum*, Shum.). **International Journal of Food Science and Technology**, v. 45, n. 11, p. 2281-2289, 2010.
- MUNDADA, M.; HATHAN, B. S.; MASKE, S. Mass transfer kinetics during osmotic dehydration of pomegranate arils. **Journal of Food Science**, v. 76, n. 1, p. 31-39, 2011.
- PATANKAR, S. V. **Numerical heat transfer and fluid flow**, New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1980.
- ROBERTS, J. S.; KIDD, D. R.; PADILLA ZAKOUR, O. Drying kinetics of grape seeds. **Journal of Food Engineering**, v. 89, n. 4, p. 460-465, 2008.
- SILVA, W. P.; PRECKER, J. W.; SILVA, C. M. D. P. S.; SILVA, D. D. P. S. Determination of the effective diffusivity via minimization of the objective function by scanning: Application to drying of cowpea. **Journal of Food Engineering**, v. 95, n. 2, p. 298-304, 2009.
- SILVA, W. P.; SILVA, C. M. D. P. S.; SILVA, D. D. P. S.; NEVES, G. A.; LIMA, A. G. B. Mass and heat transfer study in solids of revolution via numerical simulations using finite volume method and generalized coordinates for the Cauchy boundary condition. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 53, n. 5, p. 1183-1194, 2010.
- SILVA, W. P.; SILVA, C. M. D. P. S.; PRECKER, J. W.; GOMES, J. P.; NASCIMENTO, P. L.; SILVA, L. D. Diffusion models for the description of seedless grape drying using analytical and numerical solutions. **Agricultural Sciences**, v. 3, n. 4, p. 545-556, 2012a.
- SILVA, W. P.; SILVA, C. M. D. P. S.; FARIAS, V. S. O.; GOMES, J. P. Diffusion models to describe the drying process of peeled bananas: Optimization and simulation. **Drying Technology**, v. 30, n. 1, p. 164-174, 2012b.
- SILVA, W. P.; SILVA, C. M. D. P. S.; SOUSA, J. A. R.; FARIAS, V. S. O., Empirical and diffusion models to describe water transport into chickpea (*Cicer arietinum* L.). **International Journal of Food Science and Technology**, n. 48, v. 2, p.267-273, 2012c.
- TAYLOR, J. R. **An introduction to error analysis**. Sausalito, California: University Science Books, 2^a ed. 1997.

TUNDE AKINTUNDE, T. Y.; OGUNLAKIN, G. O. Mathematical modeling of drying of pretreated and untreated pumpkin. **Journal of Food Science and Technology**, n.5, v.50, p. 705-713, 2011.

TURHAN, M.; SAYAR, S.; GUNASEKARAN, S. Application of Peleg model to study water absorption in chickpea during soaking. **Journal of Food Engineering**, v. 53, n. 2, p. 153-159, 2002.

CAPÍTULO V

ARTIGO 4

**ELABORAÇÃO E ESTABILIDADE DE CORANTES EM PÓ DE ANTOCIANINAS
EXTRAÍDAS DO JAMBOLÃO**

ELABORAÇÃO E ESTABILIDADE DE CORANTES EM PÓ DE ANTOCIANINAS EXTRAÍDAS DO JAMBOLÃO

RESUMO: A estabilidade das antocianinas é atribuída a estrutura do pigmento, pH, concentração, temperatura, entre outros fatores. A copigmentação desempenha um papel importante na estabilidade das antocianinas. O presente trabalho teve como objetivo avaliar o impacto da utilização de ácidos orgânicos (tânico e gálico) para copigmentação de extratos liofilizados de antocianinas do jambolão sobre os seguintes aspectos: cor instrumental, antocianinas e tempo de meia vida. Os pós liofilizados foram analisados durante 21 dias, e ao final foi perceptível o efeito favorável da utilização dos ácidos como copigmento. Atributos de cor como a coordenada a^* (que indica a contribuição do vermelho), e o croma foram influenciados significativamente; a variação global de cor ocorreu de forma mais perceptível na amostra sem adição de copigmento. A estabilidade das antocianinas também foram beneficiadas com a adição dos ácidos orgânicos, sendo que o ácido tânico foi superior ao gálico.

Palavras chave: copigmentação, liofilização, cor

PREPARATION AND STABILITY OF ANTOCYANIN POWDER DUST EXTRACTED FROM JAMBOLON

ABSTRACT: The stability of anthocyanins is attributed pigment structure, pH, concentration, temperature, among other factors. Copigmentation plays an important role in anthocyanin stability. The present work had the objective of evaluating the impact of the use of organic acids (tannic and gallic) for copigmentation of lyophilized extracts of jojolon anthocyanins on the following aspects: instrumental color, anthocyanins and half - life time. The lyophilized powders were analyzed for 21 days, and at the end the favorable effect of the use of the acids as copigmento was observed. Color attributes such as the coordinate a^* (which indicates the contribution of red), and chroma were significantly influenced; the overall color variation occurred most noticeably in the sample without addition of copigment. The stability of anthocyanins also benefited from the addition of organic acids, with tannic acid superior to gallic.

Key words: copigmentation, freeze drying, color

1. INTRODUÇÃO

Os corantes alimentícios são um dos meios utilizados pela indústria para garantir a aceitação dos alimentos por parte do consumidor, além de ser um dos padrões para o controle de qualidade, estes podem ser obtidos de forma natural ou sintética. A utilização abundante de corantes, em sua forma sintética, interfere diretamente na qualidade do alimento, além de causar problemas à saúde do indivíduo, diferente de corantes naturais que trazem benefícios à saúde. Dentre os corantes de origem natural destacam-se as antocianinas que compõe à maior classe de substâncias coloridas do reino vegetal.

As antocianinas estão distribuídas em flores, frutos e em outras plantas superiores, uma característica em particular é que as antocianinas são capazes de absorver fortemente a luz, dando-lhe a possibilidade de infinitas cores intensas dependendo do meio em que se encontram, estrutura do pigmento, pH, concentração, temperatura, entre outros fatores, essas cores intensas auxiliam na reprodução e dispersão de sementes. A desvantagem principal da utilização da antocianina para obtenção de corante, quando comparado com corante sintético é a mudança de coloração quando associada à alimentos, já que possuem cromóforos bastante sensíveis à alteração de pH (TORSKANGER POLL e ANDERSEN, 2005; CAO, LIU e PAN, 2011; JIE et al., 2013).

Devido a essa instabilidade, alguns processos são utilizados para manter a estabilidade dessas antocianinas, um deles é a copigmentação. A mesma consiste na junção entre uma molécula incolor e um pigmento, é um processo bastante utilizado na química das antocianinas por provocar uma estabilidade aos cromóforos. Este fenômeno pode ocorrer de forma intramolecular ou intermolecular. A complexação intramolecular acontece apenas quando o pigmento e o copigmento fazem parte da mesma molécula, ligados ao mesmo resíduo de açúcar. Durante a forma intermolecular há um “empilhamento” entre o copigmento e a antocianina, através das forças de Van Der Waals e consequências hidrofóbicas no meio aquoso. As mudanças de pH, concentração de copigmento, luz, temperatura e entre outros, influenciam nas reações da copigmentação. Essas duas complexações podem auxiliar na aplicação das antocianinas como um corante natural, que possa ser utilizado pelas indústrias alimentícias (BOULTON, 2001; HE et al., 2012; FERNANDES, 2016).

Dessa forma o presente trabalho teve como objetivo avaliar o impacto da utilização de ácidos orgânicos (tânico e gálico) para copigmentação de extratos liofilizados de antocianinas do jambolão sobre os seguintes aspectos: cor instrumental, antocianinas e tempo de meia vida.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Obtenção e processamento da matéria prima

Os frutos de jambolão (*Syzygium cumini*) foram adquiridos em uma propriedade rural do município de Campina Grande, PB, sendo selecionados quanto aparência, ausência de injúrias, podridões e cheiro característico de deterioração.

Os frutos foram lavados para remoção de impurezas superficiais, enxaguados em água corrente. A sanitização ocorreu através da imersão dos frutos em solução de hipoclorito de sódio a 200 mg L⁻¹ (cloro livre) por 20 min. Em seguida, foram imersos em água potável para o enxágue.

Os frutos foram despulpados em despulpadeira industrial, para a retirada das sementes. O produto obtido foi acondicionado em embalagens de polietileno e em seguida congeladas, e mantida sob congelamento até o momento da secagem.

2.2 Obtenção do extrato bruto de jambolão

A extração do corante do jambolão foi realizada utilizando o método descrito por Nazaré et al. (2002), na proporção de uma parte de frutos para duas partes de solvente constituído por álcool etílico 70% acidificado com ácido clorídrico a pH 3,0. O material foi macerado e mantido por 48 horas a temperatura de 35 °C, em recipiente de vidro recoberto por papel alumínio tampado, sendo homogeneizado por agitação 150 rpm, utilizando-se a incubadora com agitação da marca Tecnal®, modelo TE 421. Após esse período, o material foi filtrado em peneira de aço inoxidável e transferido para recipientes de vidro âmbar, que foram mantidos a 4 °C até o momento da filtração a vácuo. O extrato filtrado foi concentrado em roto evaporador, até atingir uma quantidade de 20% do volume inicial. O extrato concentrado foi transferido para vasilhames de vidro âmbar e armazenado a 4 °C.

2.3 Obtenção do extrato em pó de jambolão

Os extratos de jambolão foram formulados da seguinte maneira: J1: Extrato de jambolão; J2: Extrato com 1% de ácido tânico e J3: Extrato com 1% de ácido gálico na formulação e para todas as formulações adicionou-se 15% de maltodextrina 10 (DE) como adjuvante de secagem, com o objetivo de melhorar o manuseio do pó e a proteção contra a absorção de água do meio ambiente. Essa percentagem foi estabelecida após testes preliminares.

Após formuladas, as amostras foram homogeneizadas até total dissolução e congeladas por 72 horas para então serem liofilizadas.

As condições de secagem por liofilização foram: pressão 4,2 mm Hg, temperatura de congelamento 75 °C, temperatura do condensador de 40 ± 5 °C e temperatura de trabalho 30 ± 1 °C. O tempo de processo foi de aproximadamente 48 h. O material foi congelado em camadas finas de 5 mm, em bandejas plásticas com diâmetro de 10 cm.

2.4 Armazenamento e estabilidade físico-químicas dos corantes em pó de jambolão

Os estudos de estabilidade foram realizados com os extratos em pó de jambolão obtido por liofilização, acondicionados em embalagens laminadas flexíveis, sendo que em cada embalagem continha 50 g de pó, que foram seladas e armazenadas em temperaturas ambiente na cidade de Campina Grande, ±25 °C. As embalagens utilizadas nesse estudo foram embalagens laminada formada pela junção de alumínio/PET 17g/m² + ADES 2g + alumínio 21,6 + ADES 2 g + filme PE 80g/m².

Os espectros de absorbância foram monitorados em intervalos regulares cada 72 horas, contando a partir do tempo zero. A determinação de antocianinas foi realizada de acordo com o método descrito por Francis (1982) e realizou-se a leitura no espectrofotômetro UV-Vis com comprimento de onda de 535 nm. O “branco” foi composto apenas da solução de etanol-HCl (1,5 N).

As medidas de absorbância foram utilizadas para obtenção da constante de degradação (k) e tempo de meia vida ($t_{1/2}$) pelas equações:

$$kt = \ln\left(\frac{A}{A_0}\right) \quad (1)$$

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} \quad (2)$$

Onde: A= absorbância em relação ao tempo; A₀ = absorbância no tempo zero; t = tempo (em horas); k = constante de velocidade e t_{1/2} = tempo de meia vida

As características de cor foram avaliadas através de um espectrofotômetro portátil Hunter Lab Mini Scan XE Plus, modelo 4500 L, com obtenção dos parâmetros luminosidade (L*), intensidade de vermelho (+a*) e intensidade de amarelo (+b*), que foram utilizados para calcular diferença total de cor (ΔE) e saturação da cor (C*).

2.5 Análise estatística

A análise estatística do armazenamento dos corantes formulados foi realizada em um delineamento inteiramente casualizado, disposto em esquema fatorial 3 x 8, sendo 3 formulações (puro, tânico 1% e gálico 1%) e 8 períodos de armazenamento (0, 3, 6, 9, 12, 15, 18 e 21 dias), sendo todo experimento realizado em triplicata.

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA), teste de comparação de média de acordo com o teste de Tukey a 5% de probabilidade. Empregando o Programa Computacional Assistat 7.7 (SILVA e AZEVEDO, 2016).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As médias dos valores dos parâmetros de cor a^* , L e Croma em função do tempo de armazenamento do extrato antocianinico liofilizado de jambolão estão apresentados nas Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3, respectivamente, em função do tempo, analisados conforme a análise de variância (ANOVA) a 5% de significância estatística, segundo Teste de Tukey.

De acordo com Fan et al. (2019) geralmente, a mudança de cor das soluções de antocianina é dificilmente observada por inspeção visual, dessa forma é interessante se fazer análises instrumentais de cor, para identificar tanto a variação de cor durante o tempo como a influência do copigmento sobre os extratos liofilizados.

Tabela 5.1 – Resultados da Coordenada a^* para o corante de jambolão durante 21 dias de armazenamento

Tempo (Dias)	J1	J2	J3
0	17,2133 ± 0,21 aA	15,4167 ± 0,25 bB	15,6200 ± 0,09 aB
3	16,1600 ± 0,04 bA	15,4367 ± 0,39 bB	15,3000 ± 0,07 aB
6	15,4967 ± 0,21 bB	16,4533 ± 0,32 aA	14,3633 ± 0,03 bC
9	13,0000 ± 0,06 cC	15,9633 ± 0,04 abA	13,7800 ± 0,11 bB
12	11,6200 ± 0,29 dC	15,4467 ± 0,19 bA	12,5200 ± 0,09 cB
15	10,3467 ± 0,36 eC	15,2833 ± 0,09 bA	11,6633 ± 0,36 dB
18	7,0667 ± 0,10 fC	15,4400 ± 0,17 bA	10,3133 ± 0,23 eB
21	4,2300 ± 0,24 gC	15,5633 ± 0,29 bA	9,7967 ± 0,25 eB

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem significativamente segundo o teste de Tukey.

A coordenada a^* corresponde a variação das tonalidades das cores verde e vermelho, onde valores positivos de a^* correspondem a intensidade da cor vermelha e valores negativos correspondem à intensidade da cor verde, dessa forma, essa coordenada está diretamente ligada a concentração de antocianinas. Segundo Lopes et al. (2007) a presença de antocianinas

afeta na manutenção da cor, uma vez que essa é degradada durante o armazenamento existindo então uma tendência de uma diminuição nos valores da coordenada a*.

Ao observarmos os valores apresentados na tabela 5.1 podemos dizer que a coordenada a* é inversamente proporcional ao tempo de armazenamento e que a utilização dos ácidos orgânicos como copigmento auxiliaram na estabilidade da cor, sendo que o ácido tânico foi o que conservou melhor mantendo a coordenada a* estável.

Tabela 5.2 – Resultados da Luminosidade para o corante de jambolão durante dos 21 dias de armazenamento

Tempo (Dias)	J1	J2	J3
0	13,1300 ± 0,04 fB	16,1500 ± 0,06 eA	16,3067 ± 0,34 dA
3	14,1700 ± 0,03 eC	17,0800 ± 0,09 dA	16,3667 ± 0,02 cdB
6	14,7933 ± 0,06 deC	17,4833 ± 0,06 dA	16,9667 ± 0,06bcB
9	14,9667 ± 0,05 cdC	18,6433 ± 0,19 bcA	16,0700 ± 0,20 dB
12	15,0933 ± 0,08 cdC	19,1767 ± 0,04 bA	16,5600 ± 0,42 cdB
15	15,4533 ± 0,15 cB	20,1000 ± 0,09 aA	15,3933 ± 0,17 eB
18	17,8167 ± 0,12 bB	18,5367 ± 0,45 cA	17,2500 ± 0,02 bC
21	20,5633 ± 0,30 Aa	15,9100 ± 0,19 eC	18,0633 ± 0,37 aB

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem significativamente segundo o teste de Tukey.

Sabendo que a coordenada L (luminosidade), varia de 0 a 100, e que quanto maior o valor de L mais clara é a amostra, temos, como o esperado, que com o decorrer dos dias ocorreu um aumento dos valores de L para amostra pura.

As amostras copigmentadas não apresentaram linearidade no decorrer dos dias de armazenamento, nesse sentido autores como Maier et al. (2009); Turker, Aksay e Ekiz (2004); Weber, Boch e Schieber (2017); e Swer e Chauhan (2019) levantam o pressuposto que a degradação de antocianina não é o único responsável pela mudança de cor, reações de antocianinas não levam necessariamente a compostos incolores, mas também pode levar à formação de polímero complexo castanho que acelera a deterioração e a qualidade do extrato, que podem influenciar na variação de luminosidade das amostras.

Podemos dizer que o Croma é uma coordenada ligada à saturação da cor ou sua intensidade, e demonstra o distanciamento de uma dada cor em relação ao cinza, isto é, quanto mais elevado for o Croma maior será intensidade da cor de uma amostra perceptível a olho nu (PATHARE et al., 2013). A Tabela 5.3 exhibe os resultados do Croma para o corante de jambolão durante os 21 dias de armazenamento

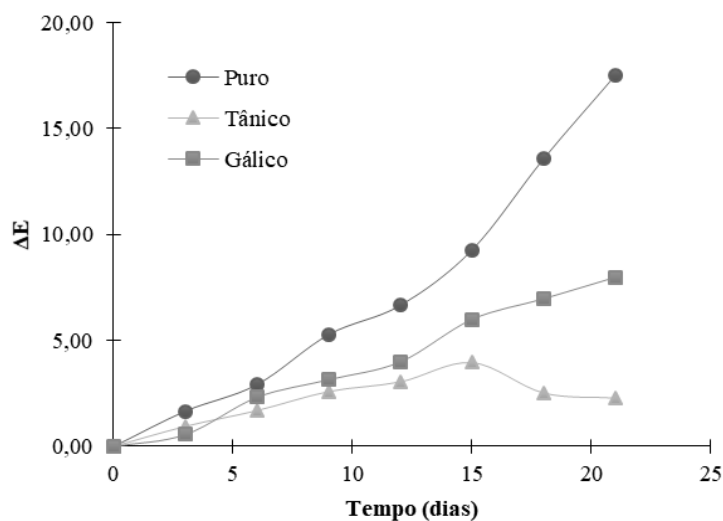
Tabela 5.3 – Resultados do Cromo para o corante de jambolão durante dos 21 dias de armazenamento

Tempo (Dias)	J1	J2	J3
0	20,3367 ± 0,12 aA	19,1767 ± 0,14 bB	19,3467 ± 0,13 aB
3	19,0400 ± 0,08 bA	19,3000 ± 0,37 abA	18,8200 ± 0,02 aA
6	17,9967 ± 0,20 cB	19,9300 ± 0,28 aA	17,2667 ± 0,00 bC
9	15,3667 ± 0,09 dC	19,3567 ± 0,02 abA	16,3900 ± 0,11 cB
12	13,9900 ± 0,20 eC	18,9733 ± 0,15 bA	15,3667 ± 0,06 dB
15	11,5167 ± 0,38 fC	18,9433 ± 0,24 bA	13,6033 ± 0,34 eB
18	7,7200 ± 0,12 gC	18,7167 ± 0,16 bA	12,4600 ± 0,20 fB
21	4,5733 ± 0,18 hC	18,0467 ± 0,21 cA	11,6133 ± 0,34 gB

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem significativamente segundo o teste de Tukey

Sari et al. (2012) ao estudar antocianinas do jambolão natural e copigmentada observamos que copigmentação intermolecular utilizando ácidos orgânicos (ácido sinápico, ácido cafeico e ácido ferúlico) tem a capacidade de intensificar a coloração dos extratos, como o observado na Tabela .53. Uma vez que houve um aumento inicial da intensidade de cor quando comparamos as amostras copigmentadas a amostra pura.

A Figura 5.1 apresenta o gráfico da variação de cor em relação ao tempo de armazenamento, esse parâmetro representa a diminuição da coloração durante os 21 dias.

**Figura 5.1** – Evolução da variação de cor das formulações de extrato de antocianinas do jambolão durante o armazenamento

Observando-se a Fig. 5.1 é possível notar o crescimento da amostra sem adição de copigmento a partir do 9 dia de armazenamento. De acordo com Pathare et al. (2013) as diferenças nas cores podem ser analiticamente perceptíveis e classificados como muito distintos ($\Delta E > 3$), distintos ($1,5 < \Delta E < 3$) e pequena diferença ($1,5 < \Delta E$). Já autores como Gonnet (2001) e De Rosso e Mercadante (2007) afirmam que $\Delta E^* > 10$ podem ser percebidas diferenças de coloração sem dificuldades a olho nu, os mesmos ainda relatam que essa diferença de cor se dá especialmente pela degradação da antocianina ou luteína. Dessa forma podemos afirmar que no terceiro dia há uma pequena diferença de variação global de cor para as amostras copigmentadas e para amostra sem adição de copigmento temos que são distintas. A partir do nono dia de armazenamento temos que a amostra sem copigmento e a adicionada de ácido gálico são muito distintas. Ao final observa-se que a única degradação perceptível ao olho nu, seria da amostra pura.

Ao verificar os resultados da absorvância durante o armazenamento apresentados na Figura 5.2 observou-se que a amostra pura possui menores valores de absorvância, após o nono dia, correu diminuição acentuada dos valores da amostra pura, isso se dá provavelmente pela redução local na polaridade do cromóforo flavilium, causado pela ligação deste com os ácidos orgânicos utilizados como copigmento, formando uma associação hidrofóbica. Como resultado dessa diminuição temos menor constante de velocidade e, conseqüentemente, maior de tempo de meia vida em relação às amostras copigmentadas; Swer e Chauhan (2019) afirmam que valores k mais baixos indicam melhor estabilidade dos compostos, indicando assim uma proteção da cor das antocianinas pela adição dos ácidos orgânicos, em especial o ácido tânico.

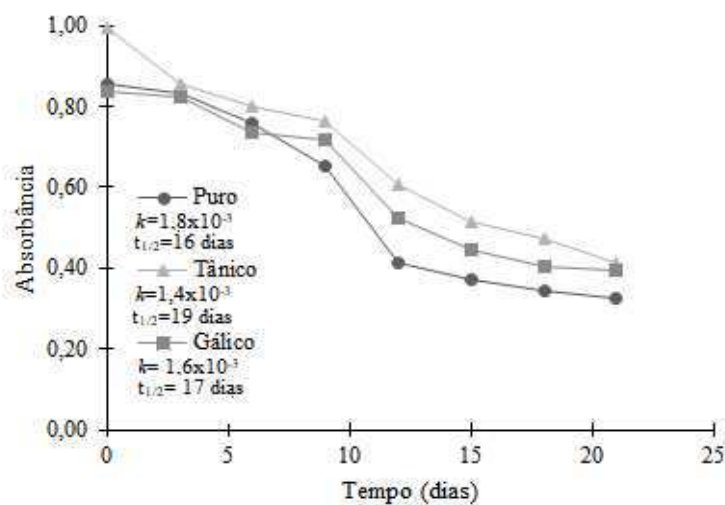


Figura 5.2 – Evolução da absorvância das formulações de extrato de antocianinas do jambolão durante o armazenamento.

Gauche, Malagoli e Luiz (2010) ao estudar o efeito da copigmentação com ácidos orgânicos em antocianinas de uvas da variedade *Cabernet Sauvignon* também constataram que o ácido tânico foi o que obteve melhor resposta para o $t_{1/2}$ vida. Já os autores Yan et al. (2013) ao estudar a copigmentação em suco de groselha relatou o ácido gálico como o composto que estabilizou de maneira mais eficiente as antocianinas. O que nos leva a acreditar que os extratos liofilizados de jambolão possua as mesmas antocianinas que as uvas da variedade *Cabernet Sauvignon*.

A estabilidade das antocianinas dos corantes liofilizados do jambolão está apresentado na tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Resultados de antocianinas para o corante de jambolão durante dos 21 dias de armazenamento

Tempo (Dias)	J1	J2	J3
0	44,6127 ± 0,03 aB	43,7946 ± 0,06 aC	51,9234 ± 0,09 aA
3	43,3595 ± 0,06 bB	42,9243 ± 0,10 bC	44,7694 ± 0,06 bA
6	39,6867 ± 0,00 cB	38,5031 ± 0,06 cC	41,8451 ± 0,03 cA
9	34,1166 ± 0,06 dC	37,5631 ± 0,12 dB	39,9652 ± 0,12 dA
12	21,5144 ± 0,00 eC	27,3107 ± 0,00 eB	31,7667 ± 0,03 eA
15	19,2863 ± 0,07 fC	23,2376 ± 0,29 fB	26,7537 ± 0,13 fA
18	17,8938 ± 0,10 gC	21,1140 ± 0,34 gB	24,6301 ± 0,15 gA
21	16,9365 ± 0,03 hC	20,6092 ± 0,21 hB	21,5666 ± 0,09 hA

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem significativamente segundo o teste de Tukey.

Os resultados obtidos demonstraram uma queda acentuada dos valores de antocianinas, como já era esperado, e maior estabilidade da antocianina na presença do ácido tânico, seguida pela amostra copigmentada com ácido gálico; temos a menor estabilidade encontrada para a mostra pura. Dessa forma, a adição do copigmento melhorou a estabilidade do corante liofilizado do jambolão. Podemos explicar essa melhora pela presença dos grupos hidroxilas nos ácidos orgânicos utilizados nesse estudo, que pode ter favorecido ligações de hidrogênio com as moléculas de antocianina. Isso faz com que haja a formação de complexos que são mais estáveis. Conforme Mazza e Brouillard (1990) associação de antocianinas com copigmentos ocorre por meio de ligações de hidrogênio ou por meio de interações hidrofóbicas que proporcionam proteção eficiente contra o ataque nucleofílico e, principalmente, a hidratação e perda de cor das antocianinas.

4. CONCLUSÃO

Os extratos de antocianinas de jambolão sofrem impactos positivos com a adição dos ácidos orgânicos como copigmento, a interação entre os ácidos orgânicos e os extratos contribuíram para a intensificação da cor do mesmo. A degradação dos extratos copigmentados ocorreu de maneira mais lenta, aumentando dessa maneira o tempo de meia vida. Embora os ácidos tenham atingido bons resultados, os valores das antocianinas revelam o ácido tânico como um copigmento mais eficiente para a conservação das antocianinas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOULTON, R. The copigmentation of anthocyanins and its role in the color of red wine: A Critical Review. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 52, n. 2, p. 67-80, 2001.

CAO, S-Q.; LIU, L.; PAN, S-Y. Thermal Degradation Kinetics of Anthocyanins and Visual Color of Blood Orange Juice. **Agricultural Sciences in China**, v. 10, p. 1992-1997, 2011

DE ROSSO, V. V.; MERCADANTE, A. Z. Evaluation of colour and stability of anthocyanins from tropical fruits in an isotonic soft drink system. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 8, p. 347–352, 2007.

FAN, L.; WANG, Y.; XIE, P.; ZHANG, L.; LI, Y.; ZHOU, J. Copigmentation effects of phenolics on color enhancement and stability of blackberry wine residue anthocyanins: Chromaticity, kinetics and structural simulation. **Food Chemistry**, v. 275, p. 299-308, 2019.

FERNANDES, A.; BRÁS, N. F.; OLIVEIRA, J.; MATEUS, N., DE FREITAS, V. Impact of a pectic polysaccharide on oenin copigmentation mechanism. **Food Chemistry**, v. 209, p. 17–26, 2016.

GAUCHE, C.; MALAGOLI, E. S.; LUIZ, Marilde Terezinha Bordignon. Effect of pH on the copigmentation of anthocyanins from Cabernet Sauvignon grape extracts with organic acids. **Scientia Agricola (Piracicaba, Braz.)**, v. 67, n. 1, p. 41-46, 2010.

GONNET, J. F. Colour effects of co-pigmentation of anthocyanins revisited. 3: A further description using CIELAB differences and assessment of matched colours using CMC model. **Food Chemistry**, v. 63, p. 409–415, 2001.

HE, F.; LIANG, N.; MU, L.; PAN, Q-H.; WANG, J.; REEVES, M. J., DUAN, C-Q. Anthocyanins and Their Variation in Red Wines I. Monomeric Anthocyanins and Their Color Expression. **Molecules**, v. 17, p. 1571-1601, 2012.

LI, J.; LI, X-D.; ZHANG, Y.; ZHENG, Z.-D.; QU, Z-Y.; LIU, M.; ZHU, S-H, LIU, S.; WANG, M.; QU, L. Identification and thermal stability of purple-fleshed sweet potato anthocyanins in aqueous solutions with various pH values and fruit juices. **Food Chemistry**, v. 136 1429–1434, 2013.

MAIER, T.; FROMM, M.; SCHIEBER, A.; KAMMERER, D. R.; CARLE, R. Process and storage stability of anthocyanins and non-anthocyanin phenolics in pectin and gelatin gels

enriched with grape pomace extracts. **European Food Research and Technology**, v. 229, p. 949-960, 2009.

MAZZA, G., BROUILLARD, R. The mechanism of copigmentation of anthocyanins in aqueous solutions, **Phytochemistry**, v. 29, p. 1097-1102, 1990.

PATHARE, P.B.; OPARA, U.L.; AL-SAID, F. Colour Measurement and Analysis in Fresh and Processed Foods: A Review. **Food Bioprocess Technology**, v.6, p. 36-60, 2013.

SARI, P.; WIJAYA, C. H.; SAJUTHI, D.; SUPRATMAN, U. Colour properties, stability, and free radical scavenging activity of jambolan (*Syzygium cumini*) fruit anthocyanins in a beverage model system: Natural and copigmented anthocyanins. **Food Chemistry**, v. 132, p. 1908–1914, 2012.

SWER, T. L.; CHAUHAN, K. Stability studies of enzyme aided anthocyanin extracts from *Prunus nepalensis* L. **LWT - Food Science and Technology**, v. 102, p. 181–189, 2019

TORSKANGERPOLL, K.; ANDERSEN, O. M. Colour stability of anthocyanins in aqueous solutions at various pH values. **Food Chemistry**, v. 89, p. 427–440, 2005.

TURKER, N.; AKSAY S.; EKIZ, H. I. Effect of storage temperature on the stability of anthocyanins of a fermented black carrot (*Daucus carota* var. L.) beverage: **Shalgam. Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.52, p. 3807-3813, 2004.

WEBER, F. BOCH, K.; SCHIEBER, A. Influence of copigmentation on the stability of spray dried anthocyanins from blackberry. **LWT - Food Science and Technology**, v. 75, p. 72-77, 2017.

YAN, Q.; ZHANG, L. ZHANG, X.; LIU, X.; YUAN, F.; HOU, Z.; GAO, Y. Stabilization of grape skin anthocyanins by copigmentation with enzymatically modified isoquercitrin (EMIQ) as a copigment. **Food Research International**, v. 50, p. 603–609, 2013

ANEXOS

ORIGINAL RESEARCH

Obtaining anthocyanin from jambolan fruit: Kinetics, extraction rate, and prediction of process time for different agitation frequencies

Wilton Pereira da Silva  | Jarderlany Sousa Nunes  | Josivanda Palmeira Gomes  | Cleide Maria Diniz Pereira da Silva e Silva 

Federal University of Campina Grande,
Campina Grande, Brazil

Correspondence

Wilton Pereira da Silva, Federal University of
Campina Grande, Campina Grande, Brazil.
Email: wiltonps@uol.com.br

Funding information

Conselho Nacional de Desenvolvimento
Científico e Tecnológico, Grant/
Award Number: 302480/2015-3 and
444053/2014-0

Abstract

In the literature, in general, the kinetics of bioactive compounds extraction from a solid–liquid system is described by diffusion models and by the Peleg model. In this study, four experiments on the kinetics of anthocyanin extraction from jambolan fruit, at different agitation frequencies of the medium (0, 50, 100, and 150 rpm), are described by various empirical models with up to two fit parameters. According to the statistical indicators, the best model to describe the kinetic processes was Page's, which was also used to determine the extraction rates (all decreasing) and estimate the process times for each agitation frequency. The extraction time for the 150 rpm frequency is approximately six times shorter than that for 0 rpm. Thus, the 150 rpm frequency can be recommended for industrial applications, as the process time is an important variable in the production cost.

KEYWORDS

anthocyanin, extraction kinetics, extraction rate, process time determination

1 | INTRODUCTION

Food dyes are additives added to foods to intensify their color, making their appearance more pleasing to the consumer's eye. These products are important because they can increase the acceptability of food products. Due to the large-scale utilization of substances used as dyes in foods and beverages, their control became necessary because of the concern about possible negative effects on human health. In the last years, the food safety of synthetic pigments has been questioned, which has led to a reduction in the number of this type of product allowed by regulatory norms of various countries. Consequently, the interest in natural dyes increased substantially, especially due to the apparent absence of toxicity (Chethana, Chetan, & Raghavarao, 2007; Giusti & Wrolstad, 2003).

In general, natural pigments are bioactive products, which, besides performing the function of enhancing the color of foods and beverages, in general promote health and well-being. In this context, anthocyanins stand out, which are glycosides of polyhydroxy and polymethoxy derivatives of 2-phenylbenzopyrylium salts (flavylium) that define the colors of various fruits, vegetables, and flowers. Anthocyanins are obtained from a wide range of plant species, and some of them are already used by the industry as sources of extraction. Due to the polar nature, anthocyanins are soluble in water or in polar organic solvents, which facilitates their incorporation in aqueous food systems (Dyrby, Wesergaard, & Stapelfeldt, 2001; Hasler, 2000).

Natural presence of anthocyanins in an agricultural product is usually associated with colorful, attractive fruits such as grapes, strawberries, raspberries, pomegranates, mangoes, figs, among

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

© 2018 The Authors. *Food Science & Nutrition* published by Wiley Periodicals, Inc.

others. One of these fruits is jambolan (*Syzygium cumini* (L.)), which exhibits an intense purple color, due to the high content of anthocyanin compounds, equally present in fruits such as grape (*Vitis* sp.), bilberry (*Vaccinium myrtillus*), and "jaboticaba" (*Myrciaria cauliflora*). It is interesting to note that one of the special features of these compounds is their high solubility in aqueous mixtures. On the other hand, anthocyanin contents found in jambolan fruits are similar to those detected in blueberries, which are already considered as a nutraceutical commodity of high commercial importance. The high antioxidant activity in jambolan extract (along with great dyeing potential, with the desirable attributes of solubility and stability) can stimulate the inclusion of this extract as natural additive in both foods and pharmaceutical formulations (Francis, 1989; Liu et al., 2010; Veigas, Narayan, Laxman, & Neelwarne, 2007).

Bioactive compounds such as anthocyanins are usually obtained by solid-liquid extraction. This process is influenced by the chemical nature, extraction method used, particle size, immersion time in liquid medium, and processing conditions, as well as the presence of interfering substances. Alcoholic solvents and the use of acids favor the extraction process, because they facilitate solvent penetration in the tissues of fruits and vegetables, besides increasing the stability of the extracts for hindering the appearance of fungi that degrade this type of product. Acid medium also causes anthocyanins, in particular, to be found predominantly in the form of flavylium cation, which exhibits red color in aqueous solution (Revilla, Ryan, & Martin-Ortega, 1998).

To describe and optimize the extraction process, authors normally use the Fick's law (Bonfigli, Godoy, Reinheimer, & Scenna, 2017; Bucic-Kojic, Planinic, Tomas, Bilic, & Valic, 2007; Cacace & Mazza, 2003; Cissé et al., 2012; Espinoza-Perez, Vargas, Robles-Olvera, Rodríguez-Jimenes, & García-Alvarado, 2007; García-Perez, García-Alvarado, Carce, & Mulet, 2010; Tao, Zhang, & Sun, 2014). However, dye extraction kinetics is also described by empirical equations (D'Alessandro, Dimitrov, Vauchel, & Nikov, 2013; Lin, Xia, & Liu, 2017; Pan, Qu, Mab, Atungulu, & McHugh, 2011), generally using the Peleg equation, which can also be interpreted as a second-order rate model (Pan et al., 2011). In the literature consulted, no studies were found using other empirical models to describe this type of process. In this context, the objectives of this study are defined below.

This paper aimed to: (a) conduct experiments involving anthocyanin extraction from jambolan fruits using different stirring frequencies of the medium; (b) propose several empirical models to describe the extraction process, choosing the one with best statistical indicators; and (c) determine the process time and propose the best experimental arrangement, among the analyzed ones, to be considered by the industry.

2 | MATERIAL AND METHODS

2.1 | Experiments

Ripe jambolan (*Syzygium cumini*) fruits were collected from a farm located in the municipality of Campina Grande, PB, Brazil. The fruits

were washed to remove impurities and rinsed in running water. Sanitization consisted in the immersion of the fruits in 200 mg/L sodium hypochlorite solution (free chlorine) for 20 min. After that, they were immersed in potable water for rinsing. The fruits were pulped in an industrial pulping machine to not only remove the seeds, but also grind the pulp. The product was dried at 40°C in a forced-air oven for 48 hours, and the average radius of the obtained granules was about 0.92 mm.

Solid-to-solvent ratio was chosen as 1:20, based on works of Cissé et al. (2012) and D'Alessandro et al. (2013). Solvent was composed of 70% ethyl alcohol and hydrochloric acid at pH 3.0 (85:15 ratio), and the extraction temperature was fixed at 35°C. In order to extract anthocyanins, a refrigerated orbital incubator of the brand Tecnal® (Brazil), model TE-421, was used. This equipment allows to control the temperature between 0 and 60 °C, and to agitate a horizontal metal plate with an Erlenmeyer at frequencies between 30 and 250 rpm. The kinetic study was conducted using four different stirring frequencies (0, 50, 100, and 150 rpm). At specific time instants (0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, ..., 120, and 130 min), anthocyanin concentration was determined through the method described by Francis (1982), with readings in UV-Vis spectrophotometer at 535 nm wavelength. Blank was established only for the ethanol-HCl solution (1.5 N).

2.2 | Empirical models

To describe the anthocyanin extraction kinetics through empirical models, the following assumptions were established: (a) The number of fitting parameters of the empirical equations should be only one or two; (b) A mathematical expression for the extraction rate as a function of the time should be obtained from the empirical equation; (c) A mathematical expression for the extraction time as a function of the concentration must be obtained from the empirical equation. Thus, the dimensionless concentration X^* at time t should be given by:

$$X^*(t) = \frac{X(t) - X_{eq}}{X_i - X_{eq}} = f(t, a, b) \quad (1)$$

in which $X(t)$ is the anthocyanin concentration at instant t , X_{eq} is the equilibrium concentration, X_i is the initial concentration, a and b are fitting parameters. From Equation 1, the following equation can be written for the concentration at instant t :

$$X(t) = X_{eq} + (X_i - X_{eq})f(t, a, b). \quad (2)$$

As the loss of anthocyanins from the granules to the medium is initially zero, Equation 2 can be rewritten in the following way:

$$X(t) = X_{eq}[1 - f(t, a, b)]. \quad (3)$$

Table 1 presents five empirical functions $f(t, a, b)$ that obey the earlier assumptions and, at first, they can be used to describe the process.

TABLE 1 Empirical functions to describe anthocyanin loss to the liquid medium

Model	Name	Empirical functions $X^* = f(t, a, b)$	Reference
1	Lewis	e^{-at}	Kaleta and Górnicki (2010)
2	Henderson and Pabis	ae^{-bt}	Diamante, Ihns, Savage, and Vanhanen (2010)
3	Peleg	$1-t/(a+bt)$	Mercali, Tessaro, Norena, and Marczak (2010)
4	Page	e^{-at^b}	Diamante et al. (2010)
5	Silva et alii	$e^{-at-b\sqrt{t}}$	Silva et al. (2013)

The functions given in Table 1 can substitute the generic function $f(t, a, b)$ given in Equation 3, in order to describe the anthocyanin extraction process by the liquid medium.

The extraction rate at instant t is calculated by determining the derivative of Equation 3 with respect to time:

$$\frac{dX}{dt} = -X_{eq} \frac{df}{dt} \quad (4)$$

The derivative of each empirical function given in Table 1 with respect to time, as well as the extraction time for a given dimensionless concentration X^* , is shown in Table 2.

3 | RESULTS AND DISCUSSION

3.1 | Experimental data

Concentrations of anthocyanins extracted from the granules by the liquid medium over time were obtained at 35°C, with the following agitation frequencies: 0, 50, 100, and 150 rpm. Experimental data of extraction kinetics at 150 rpm frequency allowed to estimate the equilibrium concentration, based on the arithmetic mean of the values of the last concentrations obtained, which resulted in $X_{eq} = 13.1$ mg/100 g.

TABLE 2 Derivative of the empirical functions and extraction time

Model	df/dt	Extraction time
1	$-ae^{-at}$	$t = -\ln X^*/a$
2	$-abe^{-bt}$	$t = -\ln(X^*/a)/b$
3	$-a/(a+bt)^2$	$t = a(1-X^*)/(1-b+ bX^*)$
4	$-abt^{b-1}e^{-at^b}$	$t = (-\ln X^*/a)^{1/b}$
5	$-(a+bt^{-1/2})e^{-at-b\sqrt{t}}$	$t = \left[(-b \pm \sqrt{b^2 - 4a \ln X^*}) / (2a) \right]^2$

3.2 | Empirical models: Extraction kinetics

Equation 3, written for each empirical model presented in Table 1, was fitted to the experimental datasets, using nonlinear regression through LAB Fit Curve Fitting Software (Da Silva et al., 2004). The results, given in Table 3, were evaluated through the statistical indicators chi-square, χ^2 , and determination coefficient, R^2 (Bevington & Robinson, 1992; Da Silva, Mata, Silva, Guedes, & Lima, 2008; Taylor, 1997).

According to the statistical indicators in Table 3, in general all empirical models proposed represent the studied extraction process reasonably well. It is worth highlighting that the Peleg model can be interpreted as an equation that results from the second-order concentration rate law, which allows to give a physical meaning to the parameters obtained by curve fitting (Pan et al., 2011; Tao et al., 2014). Despite that, this model was just the second best for the frequency 0 and 100 rpm. On the other hand, although the equation of Silva, Silva, Sousa, and Farias (2013) was the best model for the highest agitation frequency, 150 rpm, the Page model was the best one, or the second best, for three of the four agitation frequencies of the extraction medium. Thus, the Page model was chosen to represent the process, as presented in Figure 1.

Figure 1 shows that, for the frequencies of 0 and 50 rpm (and possibly for 100 rpm), the extraction kinetics did not yet reach the equilibrium concentration. This helps explain why the equilibrium concentration was determined using the arithmetic mean of the last values obtained for the 150 rpm frequency.

As the Page model was chosen to represent the process, the rate of anthocyanin extraction from the granules by the liquid medium, given by Equation 4, can be determined by deriving the Page equation with respect to time (Table 2), which in the present case leads to the following expression (Silva, Silva, Gama, & Gomes, 2014):

$$dX/dt = X_{eq} abt^{b-1} e^{-at^b} \quad (5)$$

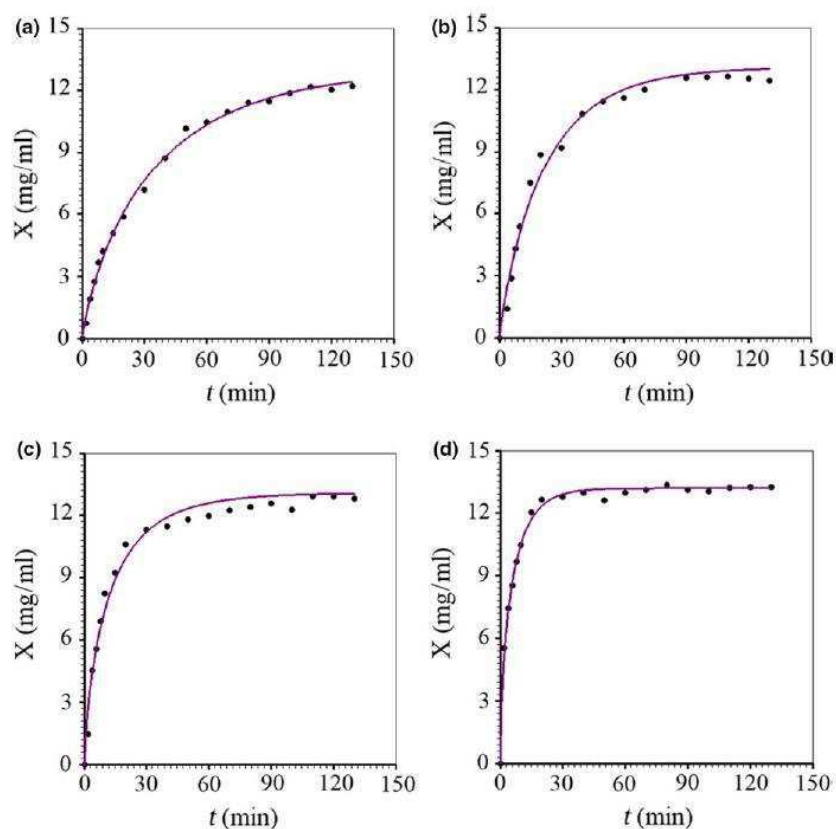
Thus, for the four experiments, the extraction rates are given as shown in Figure 2.

In Figure 2, it is possible to note that, at the beginning of the process, the higher the agitation frequency of the medium, the higher the extraction rate. In addition, along the entire time, for all frequencies, the process occurs at a decreasing rate from the initial instants until the end, that is, the moment in which the equilibrium starts. From this moment on, the extraction period ends and dX/dt obviously assumes the zero value.

The process time to reach a given concentration of anthocyanin extraction, for a given agitation frequency, could be estimated by the graphs shown in Figure 1. However, it is more accurate to use the definition of inverse function applied to Equation 1, in which the function $f(t, a, b)$ was chosen as the Page equation. In this case, the expression for extraction time using the Page equation is given in Table 2 by model 4. As an example, the time for anthocyanin concentration to be 97% of the equilibrium value ($X(t) = 0.97X_{eq}$ and, therefore, by Equation (1), $X^* = 0.03$) can be estimated using the following expression:

TABLE 3 Results obtained for the models

Model	Frequency (rpm)	Parameters of a	model b	R^2	χ^2
Lewis	0	2.843×10^{-2}	–	0.9941	4.7848
	50	4.6611×10^{-2}	–	0.9869	5.2828
	100	8.603×10^{-2}	–	0.9865	8.3106
	150	1.882×10^{-1}	–	0.9864	3.6293
Henderson and Pabis	0	0.9465	2.610×10^{-2}	0.9921	2.9891
	50	1.001	4.666×10^{-2}	0.9869	5.2827
	100	0.9807	8.338×10^{-2}	0.9851	2.2113
	150	0.9445	1.760×10^{-1}	0.9868	2.9932
Peleg	0	24.88	0.8592	0.9960	1.3431
	50	15.42	0.8832	0.9838	5.3691
	100	7.520	0.9534	0.9894	3.3609
	150	2.978	0.9535^2	0.9914	1.9080
Page	0	5.171×10^{-2}	0.8319	0.9967	1.1283
	50	6.161×10^{-2}	0.9027	0.9861	4.6047
	100	1.486×10^{-1}	0.7538	0.9840	5.4106
	150	3.047×10^{-1}	0.7336	0.9961	0.8868
Silva et alii	0	1.989×10^{-2}	4.722×10^{-2}	0.9960	1.3854
	50	4.118×10^{-2}	2.134×10^{-2}	0.9902	5.0994
	100	4.803×10^{-2}	1.110×10^{-1}	0.9818	6.8611
	150	8.739×10^{-2}	2.430×10^{-1}	0.9968	0.7265

**FIGURE 1** Kinetics of anthocyanin loss by the granules to the liquid medium at 35°C, described by the Page model, with agitation frequency of the medium of: (a) 0 rpm; (b) 50 rpm; (c) 100 rpm; (d) 150 rpm

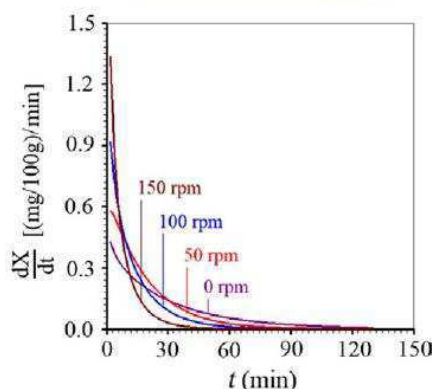


FIGURE 2 Rate of anthocyanin extraction from the granules by the liquid medium for all experimental conditions

$$t = (-\ln 0.03/a)^{1/b}, \quad (6)$$

where a and b are Page equation parameters obtained for each agitation frequency, as demonstrated in Table 3. Thus, for the frequencies of 0, 50, 100, and 150 rpm, the times required for anthocyanin concentration to reach $0.97X_{eq}$ are approximately 159, 88, 66, and 28 min, respectively. These results make even more evident the effect of agitation frequency on the quickness of the anthocyanin extraction process. The superposition of the simulations of extraction kinetics (using the Page model), for various agitation frequencies, can be presented in Figure 3a. On the other hand, Figure 3(b) presents the superposition of the extraction kinetics only for the first 28 min of process.

Based on Figure 3a, indeed, the extraction kinetics with 150 rpm agitation frequency better defines the equilibrium concentration, which justifies its determination through the mean of the last values obtained for this frequency. In contrast, Figure 3b provides an important information that may be considered as useful by the industry: at $t = 28$ min, 97.0% of the equilibrium concentration of anthocyanins has already been extracted, at stirring frequency of 150 rpm. At this same instant, only 84.0%, 71.3%, and 56.3% of the equilibrium concentrations have been extracted at 100, 50, and 0 rpm, respectively.

4 | CONCLUSIONS

The obtained extract has a great antioxidant potential, being able to be used in the industries of foods, cosmetics, and medicines, in place of similar artificial products. In this context, as result of this study, it was possible to conclude that: (a) the kinetics of anthocyanin extraction from jambolan fruits, at all agitation frequencies, occurred at exclusively decreasing rates; (b) increment in agitation frequency substantially reduces the process time. Consequently, the 150 rpm frequency should be recommended, given the great saving of extraction time; (c) differently from what has been found in the literature, in addition to the Peleg equation, other empirical models such as the Page equation can be used to describe growth curves,

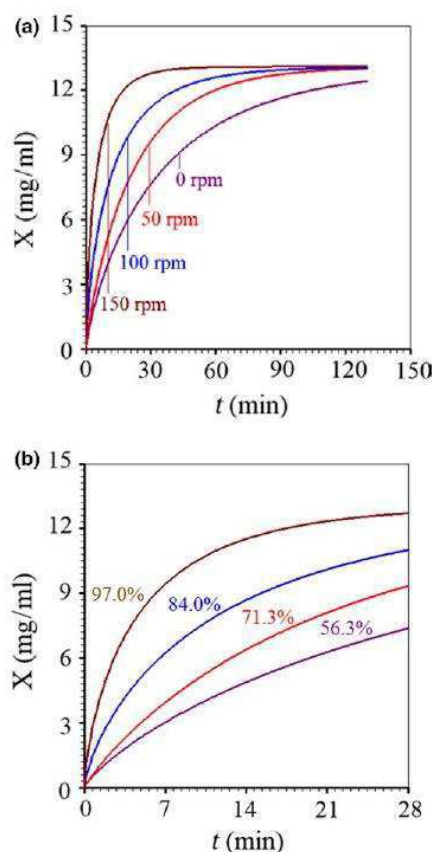


FIGURE 3 Superposition of anthocyanin extraction kinetics for agitation frequencies of 0, 50, 100, and 150 rpm until the instants: (a) 130 min and (b) 28 min, indicating the concentration $X(28 \text{ min})$ as percentage of the equilibrium concentration X_{eq}

determine extraction rates, and predict process times for a previously stipulated concentration.

ACKNOWLEDGMENT

The first author would like to thank CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) for the support given to this research and for his research grant (Processes Number 302480/2015-3 and 444053/2014-0).

CONFLICT OF INTEREST

On behalf of all authors, the corresponding author states that there is no conflict of interest.

ORCID

Wilton Pereira da Silva  <http://orcid.org/0000-0001-5841-6023>

Jarderlany Sousa Nunes  <http://orcid.org/0000-0002-9764-9230>

Josivanda Palmeira Gomes  <http://orcid.org/0000-0002-2047-986X>

Cleide Maria Diniz Pereira da Silva e Silva  <http://orcid.org/0000-0002-6504-3023>

REFERENCES

- Bevington, P. R., & Robinson, D. K. (1992). *Data reduction and error analysis for the physical sciences*, 2nd ed. Boston, MA: WCB/McGraw-Hill.
- Bonfigli, M., Godoy, E., Reinheimer, M. A., & Scenna, N. J. (2017). Comparison between conventional and ultrasound-assisted techniques for extraction of anthocyanins from grape pomace. Experimental results and mathematical modeling. *Journal of Food Engineering*, 207(1), 56–72. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.03.011>
- Bucic-Kojic, A., Planinic, M., Tomas, S., Bilic, M., & Valic, D. (2007). Study of solid-liquid extraction kinetics of total polyphenols from grape seeds. *Journal of Food Engineering*, 81(1), 236–242. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.10.027>
- Cacace, J. E., & Mazza, G. (2003). Optimization of extraction of anthocyanins from black currants with aqueous ethanol. *Journal of Food Science*, 68(1), 240–248. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2003.tb14146.x>
- Chethana, S., Chetan, A. N., & Raghavarao, K. S. M. S. (2007). Aqueous two phase extraction for purification and concentration of betalains. *Journal of Food Engineering*, 81(4), 679–687. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.12.021>
- Cissé, M., Bohuon, P., Sambe, F., Kane, C., Sakho, M., & Dornier, M. (2012). Aqueous extraction of anthocyanins from *Hibiscus sabdariffa*: Experimental kinetics and modeling. *Journal of Food Engineering*, 109(1), 16–21. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.10.012>
- Da Silva, W. P., Mata, M. E. R. M. C., Silva, C. D. P. S., Guedes, M. A., & Lima, A. G. B. (2008). Comportamento da secagem de grãos de feijão macassar (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.) variedade sempre-verde, como base para a determinação da difusividade efetiva e energia de ativação. *Engenharia Agrícola*, 28(2), 325–333. <https://doi.org/10.1590/S0100-69162008000200013>
- Da Silva, W. P., Silva, C. M. D. P. S., Cavalcanti, C. G. B., Silva, D. D. P. S., Soares, I. B., Oliveira, J. A. S., & Silva, C. D. P. S. (2004). LAB Fit Curve Fitting: A software in Portuguese for treatment of experimental data. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 26(4), 419–427. <https://doi.org/10.1590/S1806-11172004000400018>
- D'Alessandro, L. G., Dimitrov, K., Vauchel, P., & Nikov, I. (2013). Kinetics of ultrasound assisted extraction of anthocyanins from *Aronia melanocarpa* (black chokeberry). *Chemical Engineering Research and Design*, 92(10), 1818–1826.
- Diamante, L. M., Ihns, R., Savage, G. P., & Vanhanen, L. (2010). A new mathematical model for thin layer drying of fruits. *International Journal of Food Science and Technology*, 45(9), 1956–1962. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2010.02345.x>
- Dyrby, M. D., Wesergaard, N., & Stapelfeldt, H. (2001). Light and heat sensitivity of red cabbage extract in soft drink model systems. *Food Chemistry*, 72(4), 431–437. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(00\)00251-X](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(00)00251-X)
- Espinoza-Perez, J. D., Vargas, A., Robles-Olvera, V. J., Rodríguez-Jimenes, G. C., & García-Alvarado, M. A. (2007). Mathematical modeling of caffeine kinetic during solid-liquid extraction of coffee beans. *Journal of Food Engineering*, 81(1), 72–78. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.10.011>
- Francis, F. J. (1982). Analysis of anthocyanins. In P. Markakis (Ed.), *Anthocyanins as food colors* (pp. 181–207). New York, NY: Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-472550-8.50011-1>
- Francis, F. J. (1989). Food colourants: Anthocyanins. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 28(4), 273–314. <https://doi.org/10.1080/10408398909527503>
- García-Perez, J. V., García-Alvarado, M. A. L., Carce, J. A., & Mulet, A. (2010). Extraction kinetics modeling of antioxidants from grape stalk (*Vitis vinifera* var. Bobal): Influence of drying conditions. *Journal of Food Engineering*, 101(1), 49–58. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.06.008>
- Giusti, M. M., & Wrolstad, R. E. (2003). Acylated anthocyanins from edible sources and their applications in food systems. *Biochemical Engineering Journal*, 14(3), 217–225. [https://doi.org/10.1016/S1369-703X\(02\)00221-8](https://doi.org/10.1016/S1369-703X(02)00221-8)
- Hasler, C. M. (2000). The changing face of functional foods. *Journal American College Nutrition*, 19(5 Suppl.), 499S–506S. <https://doi.org/10.1080/07315724.2000.10718972>
- Kaletka, A., & Górnicki, K. (2010). Evaluation of drying models of apple (var. McIntosh) dried in a convective dryer. *International Journal of Food Science and Technology*, 45(5), 891–898. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2010.02230.x>
- Lin, C., Xia, G., & Liu, S. (2017). Modeling and comparison of extraction kinetics of 8 catechins, gallic acid and caffeine from representative white teas. *LWT - Food Science and Technology*, <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.04.028>
- Liu, W., Zhang, S., Zu, Y., Fu, Y., Ma, W., Zhang, D., ... Li, X. (2010). Preliminary enrichment and separation of genistein and apigenin from extracts of pigeon pea roots by macroporous resins. *Bioresource Technology*, 101(12), 4667–4675. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.058>
- Mercali, G. D., Tessaro, I. C., Norena, C. P. Z., & Marczak, L. D. F. (2010). Mass transfer kinetics during osmotic dehydration of bananas (*Musa sapientum*, shum.). *International Journal of Food Science and Technology*, 45(11), 2281–2289. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2010.02418.x>
- Pan, Z., Qu, W., Mab, H., Atungulu, G. G., & McHugh, T. H. M. (2011). Continuous and pulsed ultrasound-assisted extractions of antioxidants from pomegranate peel. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18(5), 1249–1257. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.01.005>
- Revilla, E., Ryan, J. M., & Martin-Ortega, G. (1998). Comparison of several procedures used for the extraction of anthocyanins from red grapes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(11), 4592–4597. <https://doi.org/10.1021/jf9804692>
- Silva, W. P., Silva, C. M. D. P. S., Gama, F. J. A., & Gomes, J. P. (2014). Mathematical models to describe thin-layer drying and to determine drying rate of whole bananas. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 13(1), 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.jssas.2013.01.003>
- Silva, W. P., Silva, C. M. D. P. S., Sousa, J. A. R., & Farias, V. S. O. (2013). Empirical and diffusion models to describe water transport into chickpea (*Cicer arietinum* L.). *International Journal of Food Science and Technology*, 48(2), 267–273. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2012.03183.x>
- Tao, Y., Zhang, Z., & Sun, Da-W (2014). Experimental and modeling studies of ultrasound-assisted release of phenolics from oak chips into model wine. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(5), 1839–1848. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.03.016>
- Taylor, J. R. (1997). *An introduction to error analysis*, 2nd ed. Sausalito, California: University Science Books.
- Veigas, J. M., Narayan, M. S., Laxman, P. M., & Neelwarne, B. (2007). Chemical nature, stability and bioactivities of anthocyanins from fruit peel of *Syzygium cumini*. *Food Chemistry*, 105(2), 619–627. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.04.022>

How to cite this article: Pereira da Silva W, Nunes JS, Gomes JP, Diniz Pereira da Silva e Silva CM. Obtaining anthocyanin from jambolan fruit: Kinetics, extraction rate, and prediction of process time for different agitation frequencies. *Food Sci Nutr*. 2018;6:1664–1669. <https://doi.org/10.1002/fsn.3.730>



Description of jambolan (*Syzygium cumini* (L.)) anthocyanin extraction kinetics at different stirring frequencies of the medium using diffusion models

Wilton Pereira da Silva¹ · Jarderlany Sousa Nunes¹ · Josivanda Palmeira Gomes¹ · Auryclennedy Calou de Araújo¹ · Cleide M. D. P. S. e Silva¹

Received: 1 December 2017 / Accepted: 5 April 2018
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2018

Abstract

Anthocyanin extraction kinetics was described for jambolan fruits. The spherical granules obtained were dried at 40 °C and the average radius of the sphere equivalent to the granules was determined. Solid-solvent ratio was fixed at 1:20 and temperature at 35 °C. A mixture of ethyl alcohol and hydrochloric acid (85:15) was used as solvent. Experiments were conducted with the following stirring frequencies: 0, 50, 100 and 150 rpm. Two diffusion models were used to describe the extraction process. The first one used an analytical solution, with boundary condition of the first kind. The second one used a numerical solution, with boundary condition of the third kind. The second model was the most adequate, and its results were used to determine empirical equations relating the process parameters with the stirring frequency, allowing to simulate new extraction kinetics.

Nomenclature

A, B	Coefficients of algebraic equations
Bi	Biot number
D	Effective mass diffusivity ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
f	Stirring frequency
h	Convective mass transfer coefficient (m s^{-1})
X	Local value of anthocyanin concentration (mg/100 g)
\bar{X}	Mean value of anthocyanin concentration (mg/100 g)
X_∞	Equilibrium anthocyanin concentration (mg/100 g)
X_0	Initial anthocyanin concentration (mg/100 g)
\bar{X}_i^{exp}	Mean anthocyanin concentration measured for the point “ i ” (mg/100 g)
\bar{X}_i^{sim}	Mean anthocyanin concentration simulated for the point “ i ” (mg/100 g)
N_p	Number of experimental points
N	Number of control volumes
r	Position in spherical coordinate (m)
R	Radius of a sphere (m)
t	Time (s)
V	Volume (m^3)

χ^2	Chi-square
$1/\sigma_i^2$	Statistical weight of the point “ i ”

1 Introduction

Due to the concern about people's health, there are several studies in the literature proposing the replacement of synthetic food colorants and antioxidants by natural ones. Thus, these natural compounds are extracted from vegetable and fruit sources [1–10]. In general, the vegetable or fruit is ground or macerated and the product is dried, thus being formed by small granules. These granules are subsequently immersed in a solvent, which may be water, ethanol or methanol, among others, or even a mixture of these substances, at a certain temperature, usually above room temperature [1]. However, according to Garofulic et al. [5], higher temperatures enhance the diffusivity of the solvent into the plant matrix, increasing the extraction yield, but can also reduce extraction selectivity as non-targeted compounds and matrix materials can also be extracted. Additionally, thermal degradation can occur at higher extraction temperatures.

Lapomik et al. [1] and Garofulic et al. [5], among several researchers, highlight that long extraction time is especially critical when anthocyanin is present in the sample, because long exposure to heat can cause its degradation and decrease the antioxidant activity of the extracts. Fortunately, the

✉ Wilton Pereira da Silva
wiltonps@uol.com.br

¹ Federal University of Campina Grande, Campina Grande, Paraíba, Brazil

extraction time can be reduced by using various strategies, for example, the control of particle-size distribution in the solid phase of the solid-liquid system [11]. In addition, extraction time can be reduced by the selection of the solvent [1] and/or use of techniques like ultrasound [12] or even the use of mechanical agitation of the solid-liquid system at a certain frequency [13]. In order to decrease the extraction time, many researchers, including Azmir et al. [13], observe that shaking in maceration facilitate extraction in two ways: (a) increase diffusion and (b) remove concentrated solution from the sample surface for bringing new solvent to the menstroom for more extraction yield. On the other hand, the adequate time for the extraction of compounds from a solid phase immersed in liquid medium can be determined by performing experiments on their extraction kinetics or predicting their kinetics through simulation, which requires a mathematical model for the process.

In general, the extraction kinetics of components can be described by empirical models such as Peleg model [4, 14]; second-order rate model [3], which is mathematically similar to the Peleg model; and also diffusion models [7, 15–17]; among others. Usually, diffusion models found in the literature to describe the extraction of components from solid-liquid systems are given by the analytical solution of the diffusion equation with boundary condition of the first kind. Only a few diffusion models assume the possible resistance to the mass flow on the surface of the sphere that represents the granules from ground or macerated pulp followed by drying (solid phase). One of these models was proposed by Turker and Erdogan [2], using an analytical solution to describe anthocyanin extraction from black carrot. Although diffusion models with boundary condition of the third kind are not commonly used to describe extraction of components from a solid phase, it is well known that these models frequently describe a diffusion process better than those with boundary condition of the first kind [18–21]. In this context, the objectives of this paper are defined below.

In the present study, anthocyanins were extracted from the jambolan fruit. Jambolan (*Syzygium cumini* (L.)), also known as jambul, jamblang or jamun, is a tropical tree from the Myrtaceae family, native to India, Southeast Asia and China. It was introduced in Brazil by Portuguese settlers and spontaneously spread in nature, because its fruits are appreciated by several birds. The fruit does not have high commercial value in Brazil and most of the production is lost, which makes it an inexpensive raw material for extraction of anthocyanins and other compounds. Solid-liquid extraction was performed at various stirring frequencies and the kinetics was described by two diffusion models. The best model was used to determine the empirical equations as a function of the stirring frequency for process parameters, allowing to simulate new extraction kinetics for new stirring frequencies, without the need for conducting new experiments.

2 Materials and methods

2.1 Sample preparation

Ripe jambolan (*Syzygium cumini*) fruits were obtained from a farm located in the municipality of Campina Grande, PB, Brazil, and selected for appearance, absence of injuries, rot and characteristic smell of deterioration. The fruits were washed to remove superficial impurities and rinsed in running water. Sanitization consisted in the immersion of the fruits in 200 mg L⁻¹ sodium hypochlorite solution (free chlorine) for 20 min. Subsequently, they were immersed in potable water for rinsing.

The fruits were pulped in an industrial pulping machine to not only remove the seeds, but also grind the pulp. The obtained product was placed in polyethylene packages and frozen, remaining under such condition until drying.

To obtain samples with the same moisture content for all extraction procedures, all the product was thawed and dried at 40 °C in a forced-air oven for 48 h. The dry pulp obtained, with approximately 12% moisture content, was hermetically stored at room temperature until its utilization. After drying, and shortly before extraction, the material was sieved, which evidenced that the final product was composed of granules, with approximately spherical geometry. Radiuses of 30 granules were measured using a micrometer, which allowed to estimate the average radius of the sphere equivalent to these granules.

2.2 Experimental setup

The experiments were carried out in a refrigerated orbital incubator of the brand Tecnal® (Brazil), model TE-421. The main characteristics of the equipment are: (a) temperature control between 0 and 60 °C; (b) orbital agitation between 30 and 250 rpm. A 500 ml glass flask (173.0 mm high, with a top diameter of 29.7 mm and a bottom diameter of 95.0 mm) was partially filled with the solid-solvent mixture, which will be characterized below. The system was fixed on the horizontal metal plate which can be agitated at an established frequency. A schematic of the experimental setup can be seen in Fig. 1.

2.3 Determination of anthocyanin concentration in the solvent

Solid-to-solvent ratio was chosen as 1:20, based on works of Cissé et al. [22], D'Alessandro et al. [4] and Tao et al. [23]. Solvent was composed of 70% ethyl alcohol and hydrochloric acid at pH 3.0 (85:15 ratio), and extraction temperature was fixed at 35 °C. To determine the best stirring frequency for anthocyanin extraction, a kinetic study was conducted using

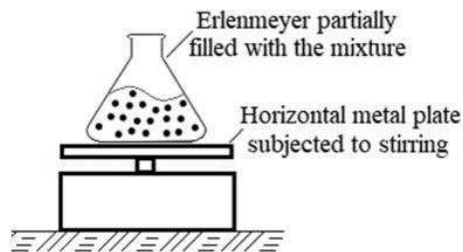


Fig. 1 Experimental setup (with no scale) to extract anthocyanin from the granules

four different frequencies (0, 50, 100 and 150 rpm). At specific time instants (0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, ..., 120 and 130 min), 10 ml of the solution were collected for analysis, to determine total anthocyanin concentration, and the same volume of solvent was put back in order to maintain a constant solid-to-solvent ratio (1:20). Anthocyanin concentration was determined through the method described by Francis [24], with readings in UV-Vis spectrophotometer at 535 nm wavelength. Blank was established only for the ethanol-HCl solution (1.5 N).

2.4 Diffusion models

2.4.1 Diffusion equation for spherical geometry

The diffusion equation, often used to describe mass transport, can be written for a sphere as [25, 26].

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D \frac{\partial X}{\partial r} \right), \quad (1)$$

where X , in the present study, is the concentration of anthocyanins lost by the granules to the liquid medium, t is time, r defines the radial position within the sphere equivalent to the granules and D is the effective mass diffusivity.

To solve the diffusion equation analytically and numerically, the following assumptions were made: 1) diffusion is the only mechanism of anthocyanin transport within the sphere; 2) the sphere is considered as homogeneous and isotropic; 3) the convective mass transfer coefficient, effective mass diffusivity and volume of the granules are considered as constant during the diffusion process; 4) the diffusion process in the sphere representing the granules has radial symmetry; 5) the characteristics of the transfer process do not change along its entire course.

Two diffusion models were used to describe the anthocyanin extraction kinetics. The model 1, which assumes the boundary condition of the first kind, uses an analytical solution of the diffusion equation; and the model 2, which assumes the boundary condition of the third kind and uses a numerical solution. These models are presented below.

2.4.2 Model 1: Analytical solution – Boundary condition of the first kind

For a homogeneous sphere, with radius R and uniform initial concentration of anthocyanins, the solution $\bar{X}(t)$ of Eq. (1) is obtained by separating the variables [25, 26]:

$$\bar{X}(t) = X_\infty + (X_0 - X_\infty) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{n^2 \pi^2} \exp\left(-n^2 \pi^2 \frac{D}{R^2} t\right), \quad (2)$$

where $\bar{X}(t)$ is the concentration of anthocyanins lost by the spherical granules to the liquid medium at an instant t , X_∞ is the equilibrium concentration ($t \rightarrow \infty$); X_0 is the uniform initial concentration of anthocyanins lost to the medium ($t=0$); R is the sphere's radius and D is the effective mass diffusivity.

Effective mass diffusivity for the boundary condition of the first kind was determined using the first two hundred terms of Eq. (2), as proposed by Silva et al. [27], employing the software Prescribed Adsorption – Desorption.

2.4.3 Model 2: Numerical solution – Boundary condition of the third kind

The numerical solution was obtained using the Finite Volume Method [28], with a fully implicit formulation. The numerical solution presented is based on the study of Silva et al. [18]. Figure 2a shows a uniform one-dimensional grid for a sphere. Control volumes have thickness Δr and the control volume “ i ” has a nodal point “P”.

Assuming the existence of radial symmetry, Eq. (1), one-dimensional, can be used to describe a diffusion process in a spherical domain. Figure 2b shows the control volume with nodal point “P” and its neighbors to the west (W) and east (E). The lowercase letters “w” and “e” refer to the control volume interfaces with nodal point “P” to the west and east, respectively. On the other hand, r_w and r_e are the radii of the circumferences on the interfaces “w” and “e” of the control volume.

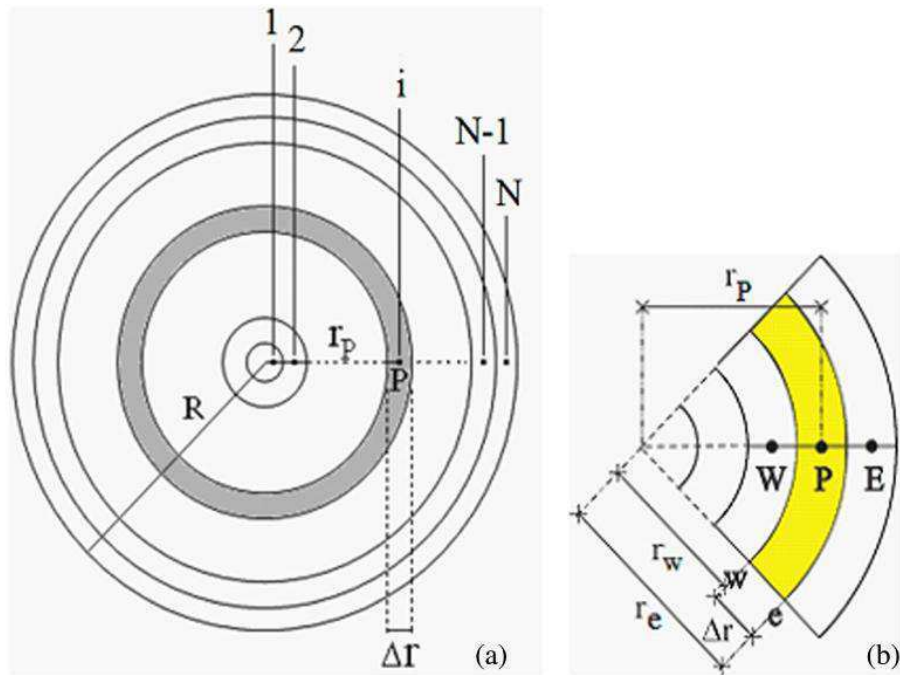
By using the Finite Volume Method with a fully implicit formulation [28] and integrating Eq. (1) in space ($4\pi r_p^2 \Delta r$) and time (from t to $t + \Delta t$), the following result is obtained for the control volume P:

$$\frac{X_P - X_P^0}{\Delta t} r_p^2 \Delta r = r_e^2 D_e \frac{\partial X}{\partial r} \Big|_e - r_w^2 D_w \frac{\partial X}{\partial r} \Big|_w, \quad (3)$$

where the superscript “0” means “previous time” and its absence means “current time”.

Internal volumes For the internal control volume, i.e., with neighbors to east and west, the partial derivatives of Eq. (3) can be approximated as follows:

Fig. 2 **a** Uniform grid for the sphere; **b** Control volume P and its neighbors to west (W) and east (E) (E)



$$\frac{\partial X}{\partial r} \Big|_e \cong \frac{X_E - X_P}{\Delta r}, \tag{4}$$

and

$$\frac{\partial X}{\partial r} \Big|_w \cong \frac{X_P - X_W}{\Delta r}. \tag{5}$$

Hence, substituting Eqs. (4) and (5) into Eq. (3), the discretized equation for an internal control volume can be written as follows:

$$A_w X_W + A_p X_P + A_e X_E = B, \tag{6}$$

where the coefficients A_w, A_p, A_e and B are given by Eq. (7a-d), respectively:

$$\begin{aligned} A_w &= -\frac{r_w^2}{\Delta r} D_w; & A_p &= \frac{r_p^2 \Delta r}{\Delta t} + \frac{r_e^2}{\Delta r} D_e + \frac{r_w^2}{\Delta r} D_w; \\ A_e &= -\frac{r_e^2}{\Delta r} D_e; & B &= \frac{r_p^2 \Delta r}{\Delta t} X_P^0. \end{aligned} \tag{7a-d}$$

Control volume 1 For the control volume 1, due to the symmetry, the third term of Eq. (3) is zero and, consequently, the first term of Eq. (6) is also zero. Therefore, the discretized equation becomes:

$$A_p X_P + A_e X_E = B, \tag{8}$$

with.

$$A_p = \frac{r_p^2 \Delta r}{\Delta t} + \frac{r_e^2}{\Delta r} D_e, \tag{9}$$

where A_e and B are given by Eq. (7c) and (7d), respectively. Note that Eqs. (6) and (8) are valid for any boundary condition, provided that these equations are applied to a control volume that do not come into contact with the external environment.

Control volume N For the control volume N, Eq. (4) is given by:

$$\frac{\partial X}{\partial r} \Big|_e \cong \frac{X_b - X_P}{\Delta r/2}, \tag{10}$$

where X_b is the value of X on the surface (boundary). In this case, the subscript “e” coincides with “b”. On the other hand, the boundary condition of the third kind is expressed by.

$$-D \frac{\partial X}{\partial r} \Big|_e = h(X_b - X_\infty), \tag{11}$$

where X_∞ is the equilibrium concentration of anthocyanins lost to the liquid medium, and h is the convective mass transfer coefficient. Substituting Eq. (10) into Eq. (11) leads to:

$$D_e \frac{(X_b - X_P)}{\Delta r/2} = h(X_\infty - X_b). \tag{12}$$

Equation (12) can be used to express X_b , as follows:

$$X_b = \frac{D_e X_P + \frac{h \Delta r X_\infty}{2}}{D_e + \frac{h \Delta r}{2}}. \tag{13}$$

Substituting Eq. (13) into Eq. (11) and the result into Eq. (3) leads to the following expression for the discretized equation:

$$A_w X_w + A_p X_p = B, \quad (14)$$

where

$$A_p = \frac{r_p^2 \Delta r}{\Delta t} + \frac{r_e^2 D_e}{\frac{D_e}{h} + \frac{\Delta r}{2}} + \frac{r_w^2}{\Delta r} D_w, \quad (15a - b)$$

$$B = \frac{r_p^2 \Delta r}{\Delta t} X_p^0 + \frac{r_e^2 D_e}{\frac{D_e}{h} + \frac{\Delta r}{2}} X_\infty,$$

with A_w given by Eq. (7a). Since the initial concentration of anthocyanins lost to the liquid medium is zero and the equilibrium concentration was determined for each experimental condition, in each time step the system of equations defined by Eqs. (6), (8) and (14) can be solved, for instance, through the "Tridiagonal Matrix Algorithm" method, i.e., TDMA [29].

Since $X(r, t)$ is numerically determined for the nodal point of each control volume, the mean concentration of anthocyanins lost to the medium at an instant t can be calculated through the expression.

$$\bar{X} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N X_i V_i, \quad (16)$$

with

$$V = \sum_i V_i, \quad (17)$$

where X_i is the concentration of anthocyanins lost by the control volume "i" and V_i is its volume.

In the present study, effective mass diffusivity was considered as constant, which implies that $D_e = D_w = D$ for all equations involving these parameters.

2.5 Optimization using numerical solution

To determine the parameters D and h through optimization, the objective function was defined by the chi-square referring to the simulated curve fit to the extraction kinetics experimental data. The expression for chi-square involving the fit of a simulated curve to the experimental data is given by.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N_p} \left(\bar{X}_i^{\text{exp}} - \bar{X}_i^{\text{sim}} \right)^2 \frac{1}{\sigma_i^2}, \quad (18)$$

where \bar{X}_i^{exp} is the mean anthocyanin concentration measured for the experimental point "i", \bar{X}_i^{sim} is the corresponding simulated value, N_p is the number of experimental points and $1/\sigma_i^2$ is the statistical weight relative to the point "i". In general, in the absence of information, statistical weights are artificially made equal to 1 (same statistical weight for all experimental points). In Eq. (18), chi-square depends on \bar{X}_i^{sim} , which

depends on D and h . These process parameters can be determined by minimizing the objective function, which is performed in cycles, according to the algorithm proposed by Silva et al. [18].

3 Results and discussion

3.1 Experimental data

For the sphere equivalent to the granules, the average radius was $R = 0.92$ mm. The experimental data for the concentration of anthocyanins extracted from the granules by the liquid medium, at temperature of 35 °C, with stirring frequencies of 0, 50, 100 and 150 rpm, are presented in Fig. 3. It is possible to estimate the equilibrium value through the average concentration referring to the two last values for the frequencies of 100 and 150 rpm: $X_\infty = 13.1$ mg/100 g.

An analysis of Fig. 3 confirms what is intuitively expected as the results of the stirring of the medium: reduction in the process time [13]. Similar result was obtained by Espinoza-Pérez et al. [15], who studied the kinetics of caffeine extraction from coffee grains immersed in water, using only two different stirring frequencies: 0 and 200 rpm.

3.2 Model 1: Extraction kinetics

For the boundary condition of the first kind [25, 27, 28], the Biot number, given by $Bi = hR/D$, is established with an infinite value, and the only parameter to be determined is the effective mass diffusivity, D . Hence, the results presented in Table 1 were obtained.

It should be noted that the effective mass diffusivity obtained for anthocyanin extraction without stirring of the medium was $1.30 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$, i.e., $2.17 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. It is

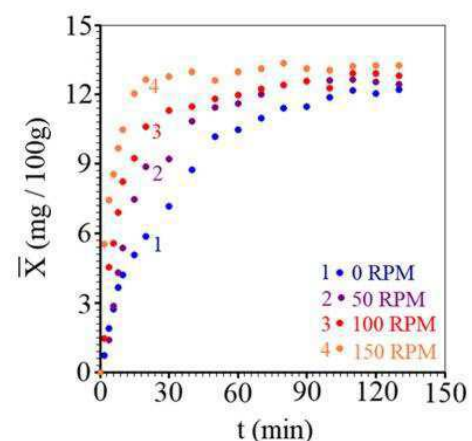


Fig. 3 Experimental data of anthocyanin concentration extracted at 35 °C, with stirring frequencies of the medium of: 0 rpm; 50 rpm; 100 rpm and 150 rpm

Table 1 Results for anthocyanin extraction kinetics obtained by models 1 and 2

Stirring (rpm)	D ($\text{m}^2 \text{min}^{-1}$)	h (m min^{-1})	Bi	R^2	χ^2
Model 1					
0	1.30×10^{-9}	–	–	0.9868	11.3283
50	2.09×10^{-9}	–	–	0.9764	9.4386
100	3.57×10^{-9}	–	–	0.9724	8.9746
150	9.41×10^{-9}	–	–	0.9958	0.9573
Model 2					
0	2.52×10^{-9}	2.00×10^{-5}	7.30	0.9965	1.1841
50	3.82×10^{-9}	3.48×10^{-5}	8.38	0.9867	3.8825
100	6.26×10^{-9}	6.95×10^{-5}	10.33	0.9835	5.7642
150	1.14×10^{-8}	4.05×10^{-4}	32.68	0.9968	0.7212

interesting to note that this is a typical value for extraction of components at low temperatures [2, 7, 16, 17, 22].

After knowing the value of effective mass diffusivity, the kinetics of anthocyanin loss by the granules to the liquid medium could then be described by model 1, as shown in the graphs of Fig. 4. As additional information, the graphs in Fig. 4 were created by the same software developed to determine the effective mass diffusivity.

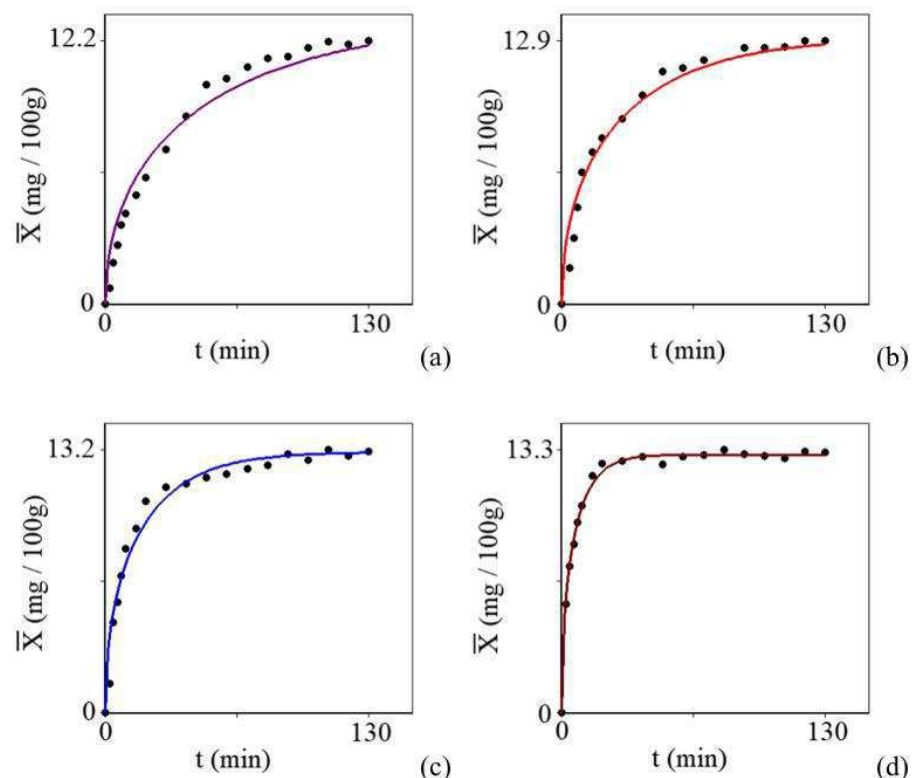
The results obtained with model 1 (Table 1) can be considered as poor for the stirring frequencies of 0, 50 and even

100 rpm. On the other hand, the statistical indicators can be considered as good for the 150 rpm stirring frequency. All of these results suggest that stirring frequency influences the appropriate boundary condition for the diffusion equation. With the increase in the stirring frequency of the medium, the resistance to mass flow in the boundary of the spheres representing the granules decreases and, consequently, the boundary condition of the third kind, supposedly adequate for low stirring frequencies, becomes first kind. Such observation becomes even more evident in the analysis of Fig. 4a. In this figure, the simulated line, at the initial instants, is above the experimental points and, after a certain time, is always below these points until the end of the process. This is typical in the description of a diffusion phenomenon in which a certain resistance occurs in the boundary, but was not considered in the model, as in the case of model 1 [18, 19, 21, 30]. Hence, although models similar to model 1 were successfully used in the extraction of components [7, 15–17], in this paper a new diffusion model was used to describe anthocyanin extraction.

3.3 Model 2: Extraction kinetics

For model 2, the spherical domain was divided into 200 control volumes and the process time was divided into 500 steps [18]. Previously conducted studies indicate that 200 control volumes and 500 time steps are sufficiently refined, so that the

Fig. 4 Kinetics of anthocyanin loss from the granules to the liquid medium at 35 °C, described by model 1, with stirring frequencies of: **a** 0 rpm; **b** 50 rpm; **c** 100 rpm; **d** 150 rpm



first six numbers of each value obtained in the simulation do not depend on further refinement. Model 2 assumes that there may be a resistance to mass flow on the surface of the spherical granules from which anthocyanin is extracted. Consequently, the Biot number relative to each experiment has a finite value and, therefore, is one of the parameters to be determined. Hence, for this model, besides the effective mass diffusivity, one should also determine the convective mass transfer coefficient (h) and the Biot number (Bi) for each experimental condition [2, 18, 21]. The results obtained using model 2 are also presented in Table 1.

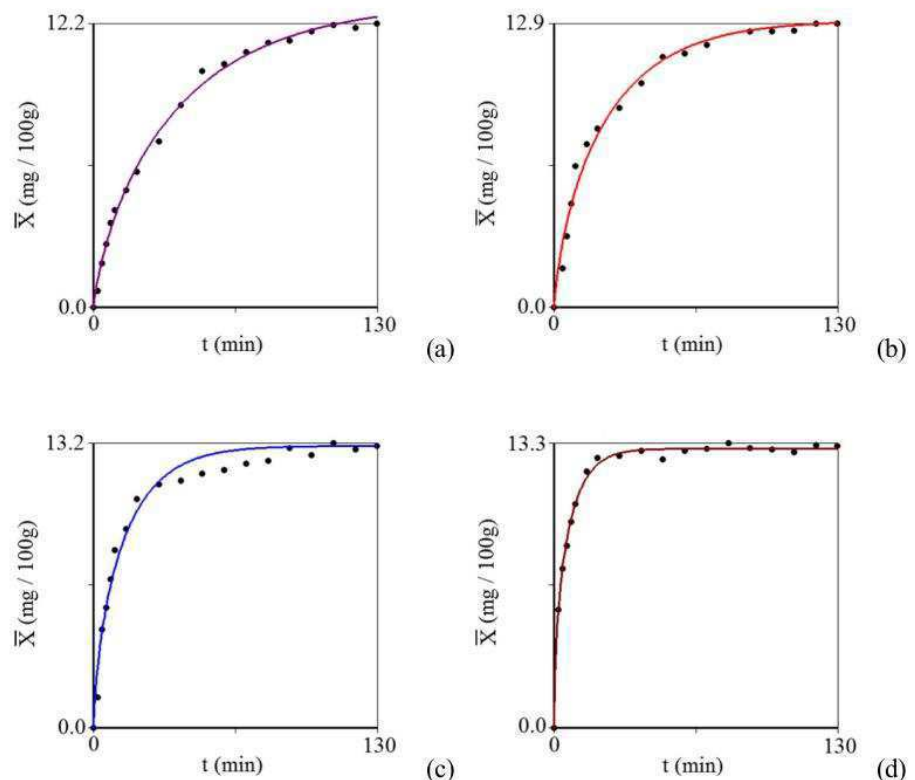
For the conducted experiments, the kinetics of anthocyanin loss from the granules to the liquid medium, described by model 2, can be viewed in Fig. 5. In comparison to model 1, the statistical indicators demonstrate that the diffusion model 2 was the one that best described all extraction processes. In general, an analysis of Fig. 5 indicates a good adequacy between the experimental points and the curves obtained through simulation. Also for the boundary condition of the third kind, it is interesting to note that the graphs in Fig. 5 were created by the same software developed to determine the process parameters. On the other hand, it is observed in Fig. 6 that the simulations using the model 2 allow to estimate the times required to achieve the equilibrium value. These times are approximately 249, 167 min, 99 and 66 min for the stirring frequencies of 0, 50, 100 and 150 rpm, respectively. The graph in Fig. 6,

highlighting the superposition of the kinetics, helps to note these estimates. Thus, an observation of this figure indicates that, besides the higher extraction yield at instant $t=130$ min (13.1 mg/100 g), the 150 rpm stirring frequency results in a significant process time saving (only ~66 min). As already mentioned, a similar experimental result was also obtained by Espinoza-Pérez et al. [15], studying caffeine extraction in a medium with and without 200 rpm stirring.

Since in model 2 the concentrations were calculated for each one of the 200 control volumes, one of the advantages of this type of model, compared with the others (such as empirical models), is the possibility to describe the distribution of anthocyanin loss from the granules to the liquid medium at a given instant. For instance, Fig. 7 shows the distribution of anthocyanin loss from the granules to the medium at $t=15$ min, for all experimental conditions.

In all distributions shown in Fig. 7, anthocyanin loss at $t=15$ min is more significant in the most external regions of the granules, whereas the lowest losses of the product occur in the most central regions. Although this is a very intuitive result, it is interesting to point out that model 2 is capable of predicting such behavior. On the other hand, this same figure also demonstrates the effect of the stirring frequency of the medium on the distribution of anthocyanin loss from the spherical granules: for the studied frequencies, the higher its value, the higher the concentration of anthocyanin lost to the medium.

Fig. 5 Kinetics of anthocyanin loss from the granules to the liquid medium at 35 °C, described by model 2, with stirring frequencies of: **a** 0 rpm; **b** 50 rpm; **c** 100 rpm; **d** 150 rpm



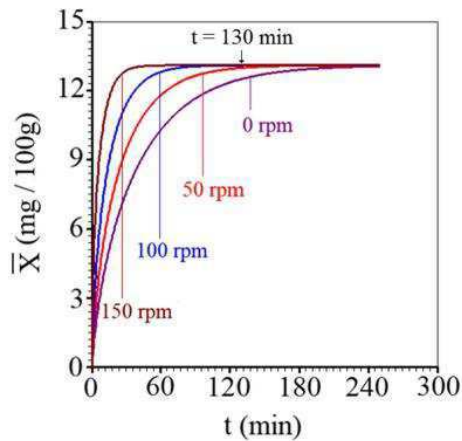


Fig. 6 Superposition of anthocyanin loss kinetics for stirring frequencies of 0, 50, 100 and 150 rpm, highlighting the points where equilibrium starts

Regarding the diffusion models, analyses of Table 1 demonstrate that the statistical indicators of the model 2 are better than the corresponding ones of model 1. In particular, model 2 is much better than model 1 for the experiment with no agitation. For this case, the percentage discrepancies between the experimental and simulated values ($d = (X^{sim} - X^{exp}) / X^{exp}$) are given in Table 2, in a few instants.

As can be seen in Table 2, the absolute value of d for model 2 is significantly lower than this value for model 1. On the other hand, for the model 2, Table 1 shows a substantial

increase in the Biot number with the increment in stirring frequency. The Biot number changes from 7.30 (0 rpm) to 32.68 (150 rpm), indicating an increment of more than four times. On the other hand, the relationship between the Biot number and stirring frequency of the medium can be observed in the graph of Fig. 8a. In addition, the relationships between effective mass diffusivity and stirring frequency, and between the convective mass transfer coefficient and stirring frequency, are presented in Fig. 8b and c, respectively.

These first three curves in Fig. 8 were obtained using a feature of the LAB Fit Curve Fitting Software [31], called “Find”, which fits all functions of its library to a data set, determining the best fit based on the lowest chi-square criterion. In the present case, searches were made for functions with only two fit parameters, and the best result in the three cases was the function number 16 from the software library: $y = 1/(ax+b)$. Through the results of Table 1 for the model 2, which relate the Biot number and the liquid medium stirring frequency, the function number 16 can be written as Eq. (19):

$$Bi = \frac{1}{-1.032 \times 10^{-3}f + 1.855 \times 10^{-1}}, \quad (19)$$

where f is the stirring frequency of the medium ($0 \leq f \leq 150$ rpm). As shown in Fig. 8a, for the conducted experiments, the influence of stirring frequency on the Biot number has virtually reached its maximum limit, at 150 rpm. According to the determined empirical equation, for $f \rightarrow 179.7$ rpm, the Biot number can already be considered as infinite, i.e., the

Fig. 7 Distribution of anthocyanin loss from the granules to the liquid medium at $t = 15$ min, for stirring frequencies of: **a** 0 rpm; **b** 50 rpm; **c** 100 rpm; **d** 150 rpm

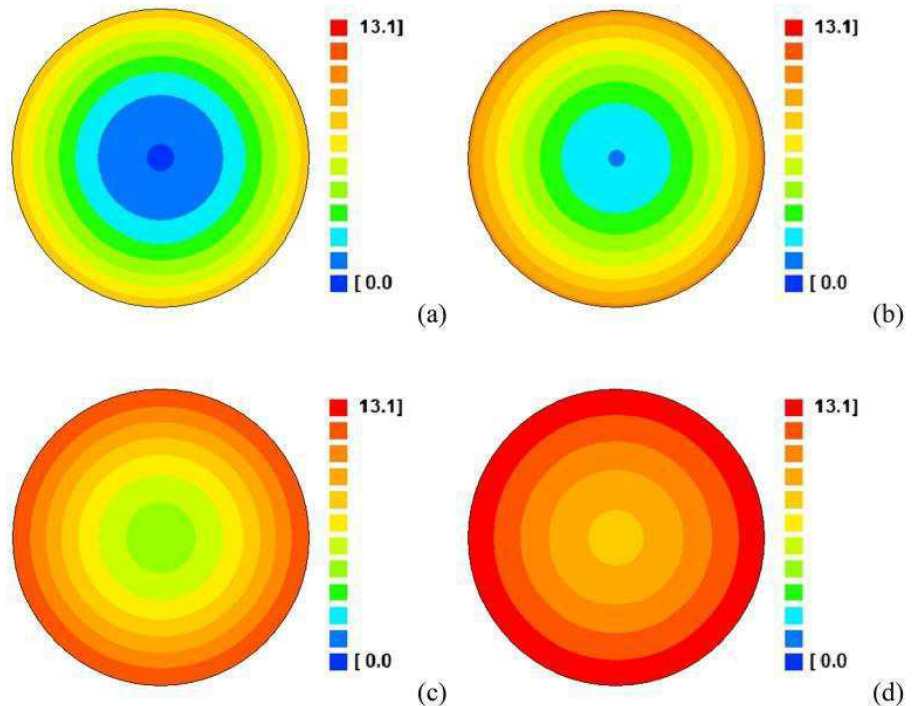


Table 2 Percentage discrepancies d between the experimental and simulated values of the anthocyanin concentration in a few instants t

t_i (min)	\bar{X}_i^{exp} (mg/100 g)	\bar{X}_i^{sim} (Model 1) (mg/100 g)	d (%)	\bar{X}_i^{sim} (Model 2) (mg/100 g)	d (%)
10	4.19	4.89	16.7	3.91	-6.7
30	7.11	7.71	8.4	7.58	6.6
60	10.48	9.84	-6.1	10.31	-1.6
100	11.89	11.35	-4.5	11.95	0.5

boundary condition becomes first-kind. On the other hand, for the effective diffusivity and convective mass transfer coefficient, using the results of Table 1 for the model 2, the following empirical expressions are obtained:

$$D = \frac{1 \times 10^{-9}}{-1.679 \times 10^{-3}f + 3.391 \times 10^{-1}}, \quad (20)$$

and

$$h = \frac{1 \times 10^{-5}}{-2.346 \times 10^{-3}f + 3.765 \times 10^{-1}}. \quad (21)$$

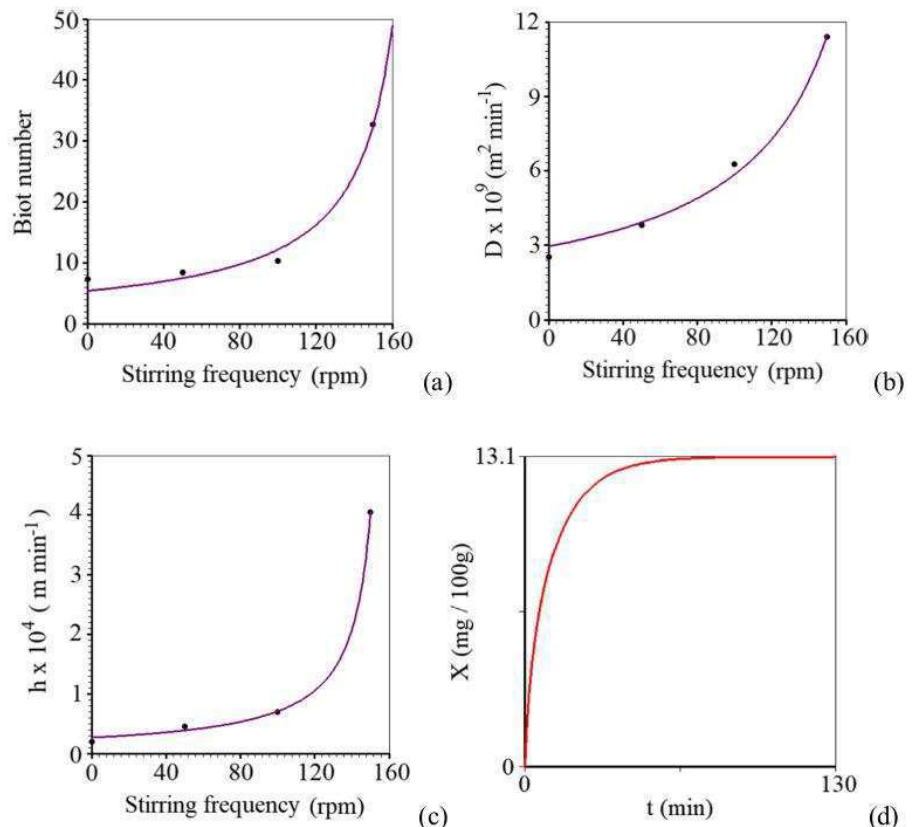
It is important to note that Eqs. (20) and (21) can be used to estimate D and h values for a given stirring frequency, and

these estimates can be used to simulate the anthocyanin extraction kinetics for such frequency, using the model 2.

As an example, if the anthocyanin extraction process for a 120 rpm stirring frequency is aimed, instead of conducting a new experiment, it is only necessary to determine D ($\text{m}^2 \text{min}^{-1}$) and h (m min^{-1}) through Eqs. (20) and (21) for this frequency: $D = 7.27 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{min}^{-1}$ and $h = 10.53 \times 10^{-5} \text{ m min}^{-1}$. Hence, a simple simulation using model 2, for 130 min of extraction, leads to the graph in Fig. 8d.

The simulation results allow to estimate that the equilibrium time for the 120 rpm frequency is 84 min, which is consistent with the other results obtained for this variable.

Fig. 8 Influence of stirring frequency of the medium in anthocyanin extraction on: **a** Biot number; **b** Effective mass diffusivity; **c** Convective mass transfer coefficient; **d** Simulation of anthocyanin loss kinetics for the 120 rpm stirring frequency



4 Conclusions

Regarding the description of the kinetics of anthocyanin extraction from a solid medium to a liquid medium, the statistical indicators allowed to conclude that the model 2, which considers the boundary condition of the third kind for the diffusion equation, is the most adequate for the process, in all cases under study.

In relation to the stirring, it is possible to note that, up to a limit value (179.7 rpm), the higher the frequency, the shorter the time to reach the equilibrium concentration. Although it is a very intuitive conclusion, this result can be predicted by the proposed model.

At the highest stirring frequency evaluated (150 rpm), the boundary condition of the first kind for the diffusion equation satisfactorily describes the kinetics of the anthocyanin extraction phenomenon. However, even in this case, the boundary condition of the third kind leads to better statistical indicators.

Under the studied experimental conditions, it was possible to obtain empirical equations for the process parameters as a function of stirring frequency, which allowed to predict the behavior of a new extraction kinetics for a new frequency established, without the need for conducting a new experiment.

Acknowledgements The first author would like to thank CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) for the support given to this research and for his research grant (Processes Number 302480/2015–3 and 444,053/2014–0).

Compliance with ethical standards

Conflict of interest On behalf of all authors, the corresponding author states that there is no conflict of interest.

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

References

- Lapomik B, Prosek M, Wondra AG (2005) Comparison of extracts prepared from plant by-products using different solvents and extraction time. *J Food Eng* 71(2):214–222
- Turker N, Erdogdu F (2006) Effects of pH and temperature of extraction medium on effective diffusion coefficient of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucus carota* var. L.). *J Food Eng* 76(4):579–583
- Pan Z, Qu W, Mab H, Atungulu GG, McHugh THM (2011) Continuous and pulsed ultrasound-assisted extractions of antioxidants from pomegranate peel. *Ultrason Sonochem* 18(5):1249–1257
- D'Alessandro LG, Dimitrov K, Vauchel P, Nikov I (2013) Kinetics of ultrasound assisted extraction of anthocyanins from *Aronia melanocarpa* (black chokeberry). *Chem Eng Res Des* 92(10):1818–1826
- Garofulic IE, Dragovic-Uzelac V, Jambrak AR, Jukic M (2013) The effect of microwave assisted extraction on the isolation of anthocyanins and phenolic acids from sour cherry Marasca (*Prunus cerasus* var. Marasca). *J Food Eng* 114(4):437–442
- Tao Y, Zhang Z, Sun D-W (2014) Experimental and modeling studies of ultrasound-assisted release of phenolics from oak chips into model wine. *Ultrason Sonochem* 21(5):1839–1848
- Castillo-Santos K, Ruiz-López II, Rodríguez-Jimenes GC, Carrillo-Ahumada J, García-Alvarado MA (2017) Analysis of mass transfer equations during solid-liquid extraction and its application for vanilla extraction kinetics modeling. *J Food Eng* 192(1):36–44
- Mantel C, Rodríguez M, de la Ossa EM (2003) Kinetics and mathematical modeling of anthocyanin extraction with carbon dioxide and methanol at high pressure. *Sep Sci Technol* 38(15):3689–3712
- Sant'Anna V, Marczak LDF, Tessaro IC (2013) Kinetic modeling of anthocyanin extraction from grape marc. *Food Bioprocess Technol* 6(12):3473–3480
- Chan C-H, Yusoff R, Ngoh G-C (2014) Modeling and kinetics study of conventional and assisted batch solvent extraction. *Chem Eng Res Des* 92(6):1169–1186
- Wang Y, Herdegen V, Repke JU (2016) Numerical study of different particle size distribution for modeling of solid-liquid extraction in randomly packed beds. *Sep Purif Technol* 171(1):131–143
- Bonfigli M, Godoy E, Reinheimer MA, Scenna NJ (2017) Comparison between conventional and ultrasound-assisted techniques for extraction of anthocyanins from grape pomace. Experimental results and mathematical modeling. *J Food Eng* 207(1):56–72
- Azmir J, Zaidul ISM, Rahman MM, Sharif KM, Mohamed A, Sahena F, Jahurul MHA, Ghafoor K, Norulaini NAN, Omar AKM (2013) Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: a review. *J Food Eng* 117(4):426–436
- Lin C, Xia G, Liu S (2017) Modeling and comparison of extraction kinetics of 8 catechins, gallic acid and caffeine from representative white teas. *LWT - Food Sci Technol*. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.04.028>
- Espinoza-Pérez JD, Vargas A, Robles-Olvera VJ, Rodríguez-Jimenes GC, García-Alvarado MA (2007) Mathematical modeling of caffeine kinetic during solid-liquid extraction of coffee beans. *J Food Eng* 81(1):72–78
- Hojnik M, Skerget M, Knez Z (2008) Extraction of lutein from Marigold flower petals - Experimental kinetics and modelling. *LWT - Food Sci Technol* 41(10):2008–2016
- Tao Y, Zhang Z, Sun DW (2014) Kinetic modeling of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from grape marc: Influence of acoustic energy density and temperature. *Ultrason Sonochem* 21(4):1461–1469
- Silva WP, Silva CMDPS, Precker JW, Gomes JP, Nascimento PL, Silva LD (2012) Diffusion models for the description of seedless grape drying using analytical and numerical solutions. *Agric Sci* 3(4):545–556
- Silva CMDPS, Silva WP, Farias VSO, Gomes JP (2012) Effective diffusivity and convective mass transfer coefficient during the drying of bananas. *Engenharia Agrícola* 32(2):342–353
- Silva WP, Farias VSO, Neves GA, De Lima AGB (2012c) Modeling of water transport in roof tiles by removal of moisture at isothermal conditions. *Heat Mass Transf* 48(5):809–821
- Silva WP, Silva CMDPS, Gomes JP (2013) Drying description of cylindrical pieces of bananas in different temperatures using diffusion models. *J Food Eng* 117(3):417–424
- Cissé M, Bohuon P, Sambe F, Kane C, Sakho M, Dornier M (2012) Aqueous extraction of anthocyanins from *Hibiscus sabdariffa*: experimental kinetics and modeling. *J Food Eng* 109(1):16–21
- Tao Y, Wu D, Zhang QA, Sun DW (2014c) Ultrasound-assisted extraction of phenolics from wine lees: modeling, optimization and stability of extracts. *Ultrason Sonochem* 21(2):706–715

Heat Mass Transfer

24. Francis FJ (1982) Analysis of anthocyanins. In: Markakis P (ed) Anthocyanins as food colors. Academic Press, New York, pp 181–207
25. Luikov AV (1968) Analytical heat diffusion theory. Academic Press, New York
26. Crank J (1992) The Mathematics of Diffusion. Clarendon Press, Oxford, UK
27. Silva WP, Precker JW, Silva CMDPS, Silva DDPS (2009) Determination of the effective diffusivity via minimization of the objective function by scanning: application to drying of cowpea. *J Food Eng* 95(2):298–304
28. Patankar SV (1980) Numerical heat transfer and fluid flow. Hemisphere Publishing Corporation, New York
29. Press WH, Teukolsky SA, Vetterling WT, Flannery BP (1996) Numerical Recipes in Fortran 77. The art of Scientific Computing. Cambridge University Press, New York v. 1
30. Da Silva WP, Rodrigues AF, Silva CMDPS, Castro DS, Gomes JP (2015) Comparison between continuous and intermittent drying of whole bananas using empirical and diffusion models to describe the processes. *J Food Eng* 166(1):230–236
31. Da Silva WP, Silva CMDPS, Cavalcanti CGB, Silva DDPS, Soares IB, Oliveira JAS, Silva CDPS (2004) LAB Fit curve fitting: a software in Portuguese for treatment of experimental data. *Revista Brasileira de Ensino de Física* 26(4):419–427