CINÉTICA DA EXTRAÇÃO DE FLAVONOIDES DO BAGAÇO DA MAÇÃ

Isabela Ronchi (PROVIC/UEPG), Acácio Antonio Ferreira Zielinski, Débora Bortolini, Laís Benvenutti (Co-orientadora), Aline Alberti (Orientadora), e-mail: alinealberti@gmail.com.

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento Engenharia de Alimentos.

Ciência e Tecnologia de Alimentos

Palavras-Chave: compostos fenólicos, modelagem, aproveitamento do subproduto.

Resumo

Esse trabalho tem como objetivo avaliar a cinética de extração de compostos fenólicos do bagaço de maçã utilizando etanol 60% como solvente e razão soluto/solvente 1:20 (m/V). O experimento foi desenvolvido utilizando três diferentes temperaturas (20, 35 e 50°C) durante 240 minutos. Por fim, foram determinados os teores de flavonoides totais, flavanóis e flavonóis e os resultados foram ajustados em um modelo de primeira ordem. Por meio dos dados obtidos pode-se dizer que o aumento da temperatura influencia positivamente a extração. No entanto, foi sugerido que a extração seja conduzida a 35°C uma vez que esta temperatura resultou em maior teor de flavonóis, sem diferença significativa em relação a 50°C, além de ser economicamente mais vantajosa.

Introdução

A maçã é considerada uma boa fonte de antioxidantes em virtude do seu conteúdo de compostos fenólicos, os quais apresentam capacidade de atuar contra o efeito oxidativo prevenindo o envelhecimento precoce e algumas doenças (ARON; KENNEDY, 2008). Além disso, podem influenciar em algumas características sensoriais dos produtos derivados da fruta. O bagaço de maçã é subproduto obtido após a etapa de prensagem para obtenção do suco ou mosto.

Durante o processamento da fruta, 42 a 58% dos compostos fenólicos presentes no epicarpo permanecem no resíduo que pode servir como fonte para extração de fenólicos na indústria alimentícia (CAO et al., 2009).

Portanto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a cinética de extração de compostos fenólicos retidos no bagaço da maçã utilizando etanol como solvente a fim de adicionar esses compostos em produtos alimentícios.

Material e Métodos.

1. Cinética da extração:

A extração dos compostos fenólicos foi realizada utilizando etanol a 60% e razão soluto/solvente 1:20 (m/V), variando a temperatura (20, 35 e 50°C). As amostras foram coletadas após 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 120, 180, 240 minutos, sendo avaliadas quanto ao teor de flavonoides totais, flavanois e flavonóis segundo os métodos descritos por Zhishen, Mengeheng e Jianming (1999), Kumaran e Kurunakaran (2007) e Broadhurst e Jones (1978), respectivamente. Os dados obtidos foram ajustados no modelo cinético matemático de primeira ordem (Equação 1) como descrito por Weibull e Sweden (1951).

$$C_t = C_{eq}\,(1 - e^{-(kt)}) \quad (1)$$

Onde C_t é a concentração de soluto no tempo t (mg do soluto/kg do material), C_{eq} é a concentração de equilíbrio do soluto na interface sólido-líquido (mg do soluto/kg do material) e k é o coeficiente de transferência de massa global ($min.^{-1}$).

A variação da constante de transferência de massa (k) em função da temperatura foi ajustada na equação de Arrhenius (Equação 2) e a energia de ativação da reação foi calculada.

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

Onde ln k_0 é a frequência de colisão, E_a é a energia de ativação (kJ/ mol), R é constante dos gases (8,3145 J/mol.K) e T é temperatura (K).

2. Analise estatística:

Os dados obtidos foram ajustados ao modelo cinético e analisados pelo teste de variância ANOVA por meio do software STATISTICA 7.1(Stat-Soft Inc., Tulsa, OK, USA). Os gráficos de cinética foram desenvolvidos no OriginPro 8.

Resultados e discussão

Os resultados indicaram que o rendimento da extração referente aos teores de flavonoides, flavanóis e flavonóis aumenta em função do tempo e também com o aumento da temperatura. A concentração de equilíbrio (Ceq) variou 1054,66 a 2489,18, 985,46 à 1924,07 1414,58 a 3867,47 mg/kg de bagaço em relação as análises de flavonoides, flavonóis e flavanois, respectivamente (Tabela 1). Além disso, outros fatores como tipo de solvente, tempo, temperatura, razão soluto/solvente, agitação, entre outros influenciaram no rendimento da extração.

Tabela 1 – Parâmetros obtidos no modelo cinético de primeira ordem.

PARÂMETROS CINÉTICOS					
T (°C)	Ceq (mg/kg)	k (min^{-1})	R^2 ajustado	RSME	E (%)
		FLAVONOIDES			
20	1695,48	0,109	0,885	166,456	0,954
35	2315,99	0,117	0,980	94,956	0,668
50	2489,18	0,166	0,952	154,241	0,219
		FLAVANÓIS			
20	2311,36	0,120	0,920	188,9004	0,733
35	3256,16	0,109	0,966	175,152	0,695
50	3867,47	0,139	0,978	163,000	0,412
		FLAVONÓIS			
20	1732,7	0,089	0,954	151,250	1,624
35	2028,6	0,102	0,968	106,194	0,826
50	1924,07	0,239	0,956	113,787	0,136

Em relação à flavonoides totais e flavanois a temperatura de 50°C resultou em maior concentração de equilíbrio (Ceq) seguida das temperaturas de 35 e 20°C (Tabela 1). A extração realizada a 35°C apresentou rendimento significativamente maior ($p \leq 0,05$) que a de 20°C. A diferença entre as extrações a 50°C e a 20°C também foi significativa, sendo 46,81% maior na temperatura mais elevada. Entretanto, o rendimento da extração a 50°C não apresentou diferença significativa

(p>0,05) em comparação a 35°C, sendo apenas 7,48% maior. O comportamento dos dados referentes à flavanóis foi semelhante aos de flavonoides totais, tendo diferença significativa entre 20 e 35°C e 20°C e 50°C. No entanto, as diferenças entre as temperaturas de 35 e 50°C não apresentaram significância estatística.

Portanto houve aumento no rendimento com aumento da temperatura, porém não de forma proporcional. Essa elevação da temperatura favorece a extração porque diminui a viscosidade do solvente e aumenta sua permeabilidade na matriz. Apesar de a temperatura influenciar positivamente a extração, a utilização de altas temperaturas na indústria seria inviável economicamente, pois necessita maior gasto energético. (AL-FARSI; LEE, 2008; THOO et al., 2010). Além disso, segundo Alcade-Eon et al. (2004) temperaturas acima de 50°C podem degradar alguns flavonoides.

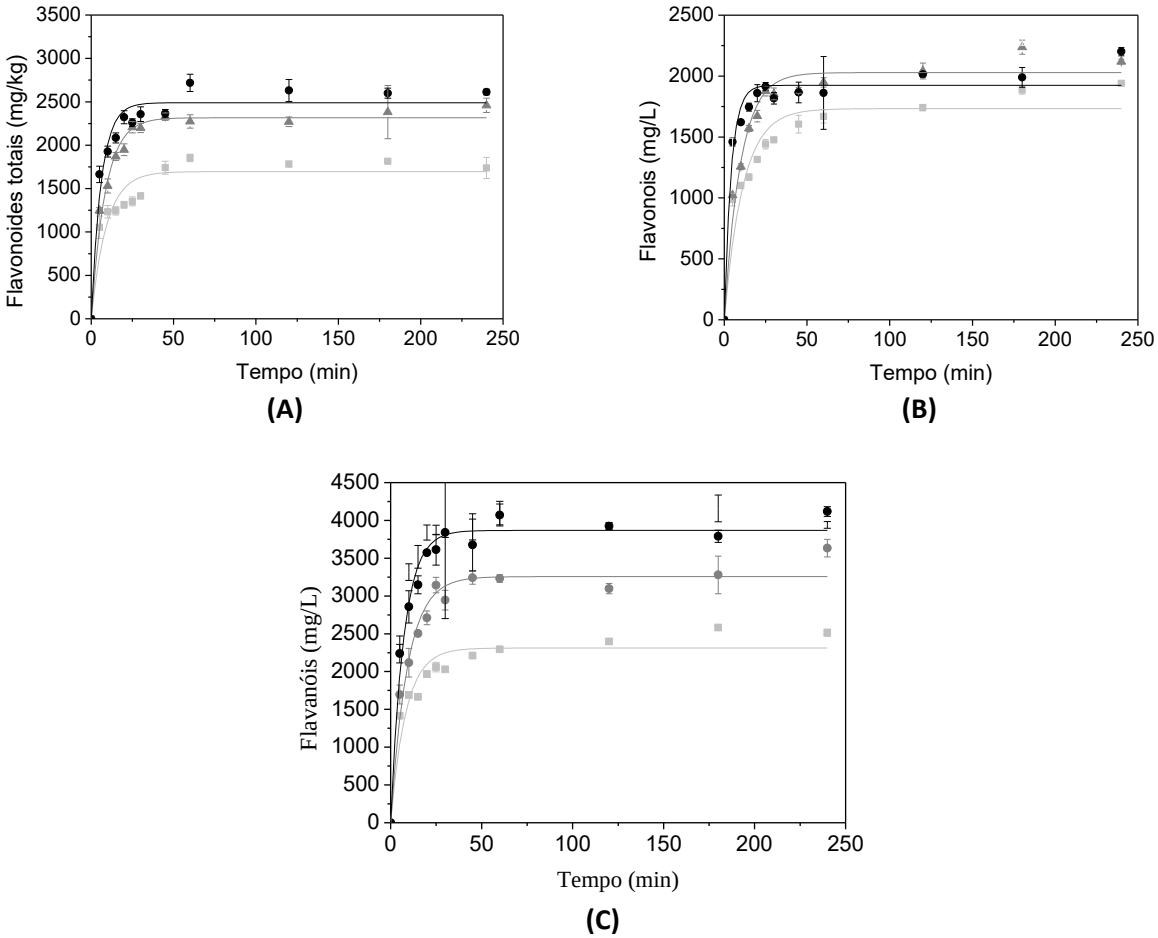


Figura 1- Cinética da extração de (A) Flavonoides totais, (B) Flavanóis e (C) Flavanóis.
Nota: ■ - 20°C, ▲ - 35°C, ● - 50°C

A extração de flavonóis apresentou concentrações de equilíbrio de 1924,07; 2028,6 e 1732,7 mg RUT/kg de bagaço para as temperaturas de 50, 35 e 20°C, respectivamente (Tabela 1). Nesse caso a temperatura que resultou em maior concentração de equilíbrio foi a de 35°C. No entanto, não houve diferença significativa (p≥0,05) entre as temperaturas utilizadas. Provavelmente, os compostos pertencentes a essa subclasse são mais sensíveis ao aumento da temperatura.

A partir dos dados obtidos no estudo cinético, a energia de ativação necessária para que molécula do composto seja transferida para o solvente foi determinada (Equação 2), sendo 9,01; 38,62 e 25,67 kJ $mol^{-1,}$ e, por meio disso pode-se dizer que a extração de flavonoides necessita de uma energia de ativação baixa, já os flavonóis e flavanóis precisam de uma energia maior. A energia de ativação depende das condições utilizadas além do tipo composto de interesse, da matriz do alimento, dos procedimentos realizados antes da extração, entre outros fatores (SANT'ANNA, MARCZAK E TESSARO, 2013).

Conclusão

Os dados obtidos se ajustaram ao modelo cinético de primeira ordem utilizado. Foi observado que a temperatura afeta positivamente o rendimento da extração, sendo sugerida a temperatura de 35°C uma vez que resulta em maior teor de flavonóis. Além disso, como o rendimento de flavonoides totais e flavanóis não apresentou diferença significativa em relação à temperatura de 50°C, a utilização da temperatura de 35°C é mais vantajosa no ponto de vista econômico.

Agradecimentos

Agradeço a Universidade Estadual de Ponta Grossa e ao Departamento de Engenharia de Alimentos pela estrutura e laboratórios os quais esse trabalho pode ser desenvolvido.

Referências

ALCALDE-EON, C.; ESCRIBALO-BAILÓN, M.T.; SANTOS-BUELGA, C.; RIVAS-GONZALO, J. C. Separation of pyranoanthocyanins from red wine by column chromatography. **Analytica Chimica Acta**, n. 513, p. 305-318, 2004.

AL-FARSI, M. A.; LEE, C. Y. Optimization of phenolic and dietary fibre extraction from date seeds. **Food Chemistry**, v. 108, p. 977-985, 2008.

ARON, P. M.; KENNEDY, J. A. Flavan-3-ols: Nature, occurrence and biological activity. **Molecular nutrition & food research**, v. 52, p.79-104, 2008

BROADHURST, R. B.; JONES, W. T. Analysis of condensed tannins using acidified vanillin. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 29, p. 788-794, 1978.

CAO, X., WANG, C.; PEI, H.; SUN, B. Separation and identification of polyphenols in apple pomace by high-speed counter-current chromatography and high-performance liquid chromatography coupled with mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 19, p. 4268-4274, 2009.

KUMARAN, A.; KURUNAKARAN, R. I. In vitro antioxidant activies of methanol extracts of five Phylanthus species from Índia. **Food Science and Technology**, v. 40, n. 2, p. 344-352, 2007.

SANT'ANNA, F. MARCZAK, L. D. F.; TESSARO, I. C. Kinetic modeling of anthocyanin extraction from grape marc. **Food and Bioprocess Technology**, v. 6, n. 12, p. 3473-3480, 2013.

THOO, Y. Y.; HO, K. S.; LIANG, J. H.; HO, C. W.; TAN, C. T. Effects of binary solvent extraction system, extraction time and temperature on phenolic antioxidants and antioxidant capacity from mengkudu (*Morinda citrifolia*). **Food Chemistry**, v. 120, p. 290-295, 2010.

WEIBULL, W.; SWEDEN, S. A statistical distribution function of wide applicability. **Journal of Applied Mechanics**, v. 19, p. 293-297, 1951.

ZHISHEN, J.; MENGCHENG, T.; JIANMING, W. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. **Food Chemistry,** v. 64, n. 4, p. 555-559, 1999.