

CINÉTICA DE LA DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS FENOLES Y ANTOCIANINAS EN UNA BEBIDA FUNCIONAL A BASE DE ARÁNDANO AZUL (*Vaccinium corymbosum* L.)

DEGRADATION KINETICS COMPOUNDS PHENOLS AND ANTHOCYANINS IN A FUNCTIONAL BEVERAGE BASED BLUEBERRY (*Vaccinium corymbosum* L.)

Torres Alcántara Yudi Sadith¹
Julio Mauricio Vidaurre Ruiz²

Fecha de recepción: 17 mayo 2015

Fecha de aceptación: 20 de setiembre 2015

Resumen

Actualmente existe un interés en el estudio de compuestos fenoles y antocianinas, por su gran actividad antioxidante. Se realizó un estudio cinético de degradación a una bebida funcional a base de arándanos edulcorado con stevia a temperatura de 30, 40 y 50 °C utilizando modelos de orden cero y primer orden; así mismo, se evaluó el modelo de Arrhenius para evaluar la dependencia de la velocidad de degradación con respecto a la temperatura. La concentración de compuestos fenoles es de 1299 mg de ácido gálico/L, y en antocianinas 61 mg Cianidina-3-glucósido/L. Su degradación de los dos compuestos estudiados, lleva una cinética de primer orden con una energía de activación de 13.4571 Kcal/mol para fenoles y 12.7957 Kcal/mol para antocianinas. Se evaluó la degradación de dichos compuesto en la bebida sin stevia y con stevia a 50 °C, obteniendo como resultado, que con stevia los compuestos bioactivos incrementan y se conservan.

Palabras clave: *Compuestos fenoles, antocianinas, arándano, stevia, modelos cinéticos.*

Abstrac

There is now an interest in the study of compounds phenols and anthocyanins, since they have high antioxidant activity. They conducted a study kinetic degradation to a functional drink made from cranberries sweetened with stevia at 30, 40 and 50 °C using models of zero order and first order; likewise, the Arrhenius model was evaluated to assess the dependence of the rate of degradation with respect to temperature. Compounds phenol concentration is 1299 mg gallic acid/L and 61 mg anthocyanin cyanidin-3-glucoside/L. Degradation of the two compounds studied, carries a first-order kinetics with an activation energy of 13.4571 Kcal/mol for phenols and 12.7957 Kcal/mol antocianinas. Se evaluated for degradation of said compound in the drink without stevia and stevia 50 °C, resulting, that the bioactive compounds increase stevia and stored.

Keywords: *Phenolic compounds, anthocyanins, blueberry, stevia, kinetic model.*

1. Introducción

La bebida funcional a base de arándano endulzado con stevia, es un alimento nutricional presentando compuestos activos como compuestos fenoles y antocianinas importantes para una dieta saludable y prevención de enfermedades cardiovasculares y cáncer. El arándano es una fruta con gran aporte de antioxidantes, compuestos fenoles totales; al someterlo en un proceso de transformación (bebida) y a lo largo de la vida útil, sufrirá una degradación de sus componentes bioactivos. Los compuestos fenólicos en muchos estudios, constituyen un grupo heterogéneo de sustancias que evidencian su rol protector. (Carratú & Sanzini, 2005). La fruta mencionada, es rica

¹ Adscrito Ingeniería Agroindustrial y Comercio Exterior. Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Urbanismo. Egresado. Universidad Señor de Sipán. Lambayeque. Perú. alcantarays@crece.uss.edu.pe

² Adscrito Ingeniería Industrial. Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Urbanismo. Magister. Universidad Señor de Sipán. Lambayeque. Perú. vidaurrejm@gmail.com

en antocianinas, los cuales se pierden durante el procesamiento. Las pérdidas de antocianinas, disminuyen la calidad nutricional de los alimentos, no así, su calidad organoléptica. Las antocianinas al ser responsables del color de algunas frutas y vegetales van de rojo vivo a violeta o azul, pero sus niveles de color permanecen si están en valores de pH bajos. A medida que el pH aumenta la coloración pasa a ser más violeta y va perdiendo sus propiedades. También se pierde fácilmente por parámetros tales como oxidación, interacción con otros metales, temperatura, etc. A pesar de las ventajas que las antocianinas ofrecen como posibles sustitutos de los colorantes artificiales, su incorporación a matrices alimenticias o productos farmacéuticos y cosméticos son limitadas debido a su baja estabilidad durante el procesamiento y el almacenamiento. Factores como su misma estructura química, pH, concentración, temperatura, presencia de oxígeno y ácido ascórbico, y actividad de agua de la matriz determinan la estabilidad del pigmento. (Garzón, 2008).

Estos componentes bioactivos ayudaran a neutralizar los radicales libres presentes en el organismo del ser humano que causan daño oxidativo a diferentes moléculas, tales como: lípidos, proteínas, y ácidos nucleicos, y tienen que ver con la iniciación en algunas enfermedades degenerativas. También cumplen una función importante en la modulación de desintoxicación enzimática, estimulación del sistema inmune, disminución de la agregación plaquetaria y modulación del metabolismo hormonal. (García-Alonso, 2004).

La stevia es usada como edulcorante natural no calórico, recomendado para personas no diabéticas y personas obesas. Tiene propiedades beneficiosas: digestivas, antibacteriana, diurética, antiácida y cardiotónica, antioxidante, desintoxicante, cosmética y antidiabética. (Bravo, 2009).

El propósito de esta investigación fue evaluar la cinética de degradación térmica de compuestos fenoles y antocianinas en una bebida funcional a base de arándano azul endulzado con stevia.

2. Materiales y métodos

La muestra representada por la bebida funcional a base arándano azul endulzado con stevia. Para el estudio de la cinética de degradación de compuestos fenoles y antocianinas, se almacenaron 54 unidades de muestra en 3 incubadoras equitativamente, construidas con madera prensada (OSB) de 9 mm de espesor, recubiertas en su interior con poliestireno expandido de 12,7 mm de espesor, a cada incubadora se le instaló una fuente de energía de 100 watts y un termostato MT-512 Ride (*Full Gauge*® *Controls, USA*) para el control automático de la temperatura. Las temperaturas fueron controladas en cada incubadora internamente con un termómetro ambiental modelo CTH 609 (*Boeco, USA*).

Durante el almacenamiento, se cuantificó la concentración de compuestos fenoles y antocianinas (mg/100ml) siguiendo los procedimientos de Follin-Ciocalteu (Singleton y Rossi, 1965) y pH diferencial (Wrolstad, R. 2001); así obtener resultados confiables.

- **Determinación de compuestos fenoles.**

La determinación de fenoles se realizó por el método colorimétrico de Follin-Ciocalteu diseñado por Singleton et al., 1965, 50 uL de muestra fueron adicionados a 125 uL del reactivo de Folin, y 400 uL de carbonato de Sodio 7.1% (p/v), ajustando con agua destilada hasta 1000 uL, se realizó la lectura espectrofotométrica a 755 nm y se comparó con la curva patrón usando como estándar ácido gálico (fenol). Los resultados fueron expresados como mg de Ácido gálico Equivalente / 100g de fruta fresca.

- **Determinación de Antocianinas.**

Tomar 10 ml de jugo y diluir a 50 ml (factor de dilución 5). Las muestras diluidas deben estar claras, sin turbidez ni sedimento. Cualquier sedimento debería ser removido centrifugando o filtrando la muestra. Si la muestra está libre de turbidez, la absorbancia a 700 nm debería ser 0. La turbidez puede ser corregida midiendo la absorbancia a 700 nm y sustrayendo este valor de la absorbancia a la longitud de onda de máxima absorción (510-540). Una vez diluidas las muestras se mide su absorbancia (pH 4,5 y pH 1,0) a la longitud de onda de máxima absorción (entre 510 y 540 nm).

Se calcularon las antocianinas totales como cyanindin-3-glucósido según la siguiente ecuación:

$$A = (A_{515 \text{ nm pH } 1,0} - A_{700 \text{ nm pH } 1,0}) - (A_{515 \text{ nm pH } 4,5} - A_{700 \text{ nm pH } 4,5})$$

Modelos cinéticos mecanicistas: Se determinaron las órdenes de reacción y las constantes de velocidad de la degradación de compuestos fenoles y antocianinas, a partir de los datos experimentales de concentración versus tiempo; realizando un análisis de regresión lineal simple, para los modelos cinéticos de orden cero, primer orden (Ec. 2 y 3). Así mismo se determinó la dependencia térmica de la degradación de compuestos fenoles y antocianinas en la bebida por medio de la determinación de la energía de activación (E_a) de la reacción (Ec. 4 y 5) y el cociente de temperatura (Q_{10}) (Ec. 6).

Los modelos empleados fueron:

Modelo cinético de orden cero

$$[A] = [A_0] \pm kt \quad (\text{Ec. 2})$$

Modelo cinético de primer orden

$$[A] = [A_0] e^{\pm kt} \quad (\text{Ec. 3})$$

Dónde: $[A_0]$ es la concentración inicial del atributo medido y $[A]$ la concentración del atributo medido a un tiempo t , y k es una constante de velocidad.

Modelo de Arrhenius

$$k = k_0 \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (\text{Ec. 4})$$

$$\ln k = \ln k_0 - (E_a/R) \cdot (1/T) \quad (\text{Ec. 5})$$

Dónde: k es la constante de velocidad de reacción, k_0 es el factor pre-exponencial, E_a es la energía de activación, R es la constante universal de los gases (1,987 cal/Kmol) y T es la temperatura absoluta en K.

Modelo Q_{10}

$$Q_{10} = k(T+10) / kT \quad (\text{Ec. 6})$$

Dónde: T es la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y k es la constante de velocidad de reacción.

Indicadores estadísticos utilizados: Se realizó un Análisis de variancia (ANOVA) simple con un nivel de significancia de 0,05 y se estableció el coeficiente de determinación (R^2) utilizando el software MsExcel (Microsoft, 2013). El error cuadrado medio (ECM) se determinó utilizando la Ecuación 7.

$$ECM = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i + \gamma_i)^2 \quad (\text{Ec. 7})$$

Dónde: \hat{Y} es el valor de experimental observado, Y es el valor predicho por el modelo y n es el número de observaciones.

3. Resultados

Para determinar el orden de reacción y las constantes de velocidad de los compuestos estudiados, se realizó un análisis de regresión lineal simple. Para los modelos cinéticos indicados anteriormente, el resumen de los resultados se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1

Estadísticas de regresión lineal simple para la degradación de compuestos fenoles y antocianinas para cada temperatura a partir de los datos experimentales de concentración versus tiempo

Cinética de reacción	Temperatura de almacenamiento					
	30°C		40°C		50°C	
	R ²	RESE	R ²	RESE	R ²	RESE
Compuestos fenoles						
Orden 0	0.9785	3.0428	0.9876	1.3839	0.9876	2.4561

Orden 1	0.9785	0.01907	0.9894	0.00144	0.9772	0.00962
Antocianinas						
Orden 0	0.9876	0.413	0.9876	1.405	0.9876	3.408
Orden 1	0.9903	0.024	0.978	0.024	0.9899	0.073

*R2: Coeficiente de determinación lineal; *RESE: *ESE: Raíz cuadrada del Error Estándar de Estimación.

Fuente: *Elaboración propia.*

Los valores encontrados de constantes de velocidad de reacción para la degradación de compuestos fenóles y antocianinas, se muestran en la Tabla 2. Se pudo observar que no existe diferencia significativa ($p > 0,05$).

Tabla 2
Constantes de velocidad de primer orden.

Temperatura (°C)	Compuestos fenóles	Antocianinas
30	0.0004	0.0094
40	0.0009	0.0186
50	0.0017	0.0094

Fuente: *Elaboración propia.*

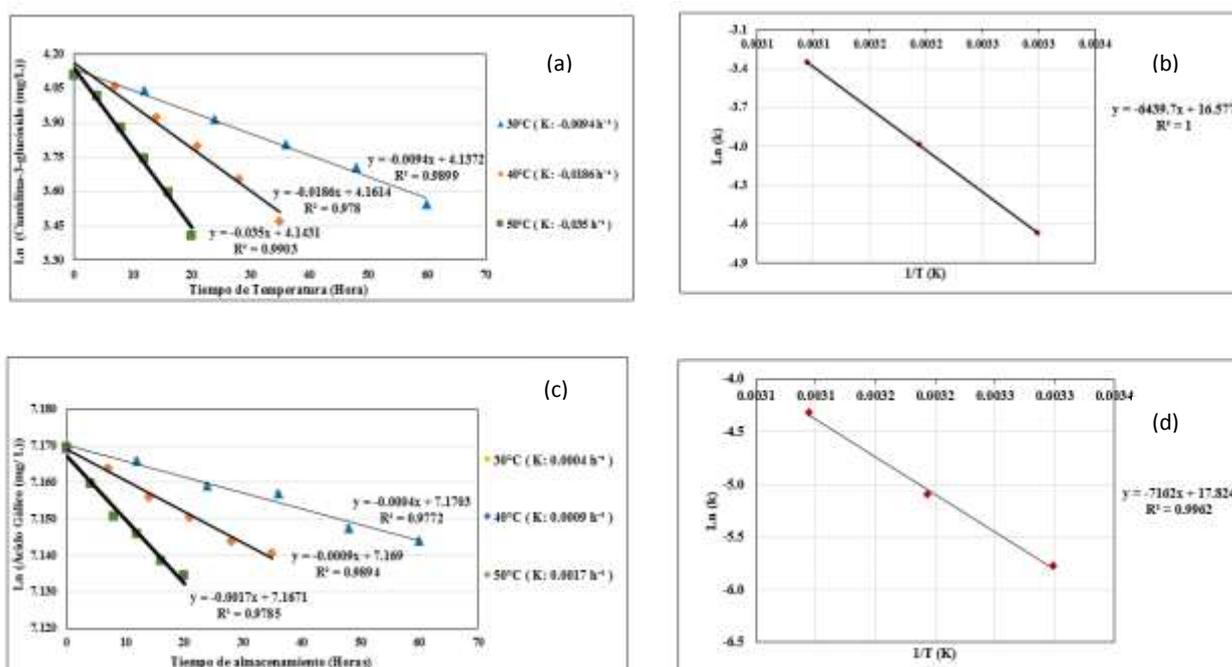


Figura 1. Gráficas de la degradación y tipo Arrhenius para (a y b) y antocianinas (c y d).

Fuente: *Elaboración propia.*

Para determinar la dependencia de la velocidad de degradación con respecto a la temperatura se empleó la ecuación de Arrhenius, así para obtener la gráfica de la ecuación a partir de los resultados de la Tabla 2 se convirtieron las temperaturas de grados Celsius (°C) a la inversa de Kelvin (K), y se determinó el logaritmo neperiano a las constantes de velocidad (k) encontradas a diferentes temperaturas.

Tabla 3
Energía de Activación (Ea)

	Ea (kcal/mol)
Compuestos fenoles	13457.1283
Antocianinas	12316.652

Fuente: *Elaboración propia.*

El valor de Ea es una medida de la sensibilidad de la reacción a la temperatura, es decir cuanto menor sea la Ea, menor es la sensibilidad a la degradación.

4. Discusión

Orden de reacción de la degradación de compuestos fenoles.

En el presente estudio se determinó que la degradación de Antocianinas en la bebida a base de arándano siguió una cinética de primer orden a todas las temperaturas de almacenamiento 30, 40 y 50°C estudiadas, este resultado concuerda con los estudios realizados por:

Gonçalves. E. M. (2009), estudiaron la inactivación de peroxidasa, contenido fenólico y física cambia debido a la cinética de escaldado en zanahoria (*Daucus carota* L.); se evaluaron en temperaturas de 70, 75, 80, 85 y 90 °C; obteniendo una cinética de primer orden.

Henríquez, et al. (2014), se realizaron modelación cinética de degradación del compuesto fenólico durante secado en tambor de piel de cáscara de manzana (Granny Smith) a una temperatura de 110, 120, 130 ó 140 °C durante 250 segundos con una constante aclaramiento tambor (0.2 mm); obteniendo una cinética de primer orden.

Energía de activación para la degradación de Compuestos Fenoles.

En el presente estudio se encontró que la energía de activación es de 13.4571 Kcal/mol para la degradación de compuestos fenoles presentes en la bebida a base de arándano en temperaturas de 50, 40 y 30°C respectivamente.

Gonçalves. E. M. (2009), en el estudio de cinética de escaldado en zanahoria a temperaturas de 70, 75, 80, 85 y 90 °C, su energía de activación en compuestos fenoles es de 29.50 Kcal/mol.

Henríquez, et al. (2014), evaluaron la cinética de degradación del compuesto fenólico durante secado en tambor de piel de manzana a una temperatura de 10, 120, 130 ó 140 °C durante 250 segundos obteniendo una energía de activación de 17.3077 Kcal/mol.

Dicha investigación tiene una similitud con los resultados de las investigaciones mencionadas.

Constante de velocidad de la degradación de Compuestos Fenoles.

En el presente estudio se encontró que las antocianinas presentes en la bebida a base de arándano se degradan a una constante de velocidad de 0,0004; 0,0009 y 0,0017 a las temperaturas de 50, 40, y 30 °C respectivamente.

Gonçalves. E. M. (2009), en el estudio de cinética de escaldado en u zanahoria a temperatura de 80 °C, su constante de velocidad en compuestos fenoles en minutos es de 0.062 m-1 y en horas es de 3.72 h-1.

Henríquez, et al. (2014), evaluaron la cinética de degradación del compuesto fenólico durante secado en tambor de piel de manzana a una temperatura de 110, 120, 130 ó 140°C durante 250 segundos obteniendo constantes de velocidad en minutos es de 0.001, 0.002, 0.0031 y 0.0059 m-1 y en horas es de 0.06, 0.12, 0.186 y 0.0354 h-1.

Dicha investigación, sus contantes de velocidad es menor, ya que varía de acuerdo a la temperatura, a más temperatura elevada es mayor su constante de velocidad.

Orden de reacción de la degradación de Antocianinas

En el presente estudio se determinó que la degradación de Antocianinas en la bebida a base de Arándano siguió una cinética de primer orden a todas las temperaturas de almacenamiento 30, 40 y 50°C estudiadas, este resultado concuerda con los estudios realizados por:

Jiménez et al. (2010), Verbeyst et al. (2010) y Harbourne et al. (2008) Realizaron modelización de la cinética de degradación de antocianinas para tratamiento térmico por encima de 100 °C. En método no isoterma a 100 a 140°C en moras y fresas y en método de calefacción de 95 a 130 °C en grosella negra. Siguió una cinética de primer orden.

Pereira et al. (2010), evalúan la cinética de la reacción de degradación de antocianinas en función del tiempo de calentamiento para jugo de arándano calentado a 40, 50, 60, 70 y 80°C. Indicando una cinética de primer orden.

Energía de activación para la degradación de Antocianinas

En el presente estudio se encontró que la energía de activación es de 12.7957 Kcal/mol para la degradación de Antocianinas presentes en la bebida a base de arándano en temperaturas de 50, 40 y 30°C respectivamente.

Pereira Kechinski et al. (2010), en un estudio de cinética de degradación de antocianinas presentes en jugo de arándanos obtuvieron una energía de activación de 19.21 Kcal/mol.

Yang, Han, Gu, Fan and Chen (2008), estudiaron la degradación térmica cinética de antocianinas acuosas y de color visual de maíz morado (*Zea mays* L.) de la mazorca a temperatura de 70 °C, 80 °C y 90 °C), obteniendo una energía de activación 4.37 Kcal/mol.

Dicha investigación, su energía de activación varía, debido a la materia prima, sus °Brix y la temperatura.

Constante de velocidad de la degradación de antocianinas

En el presente estudio se encontró que las Antocianinas presentes en la bebida a base de arándano se degradan a una constante de velocidad de 0,035; 0,0186 y 0,0094 h⁻¹ a las temperaturas de 50, 40 y 30°C respectivamente.

Zapata L. (2014), determinaron que las constantes de velocidad en la obtención de extractos de antocianinas en arándanos a temperaturas de 55, 65, 75, y 85°C mediante dos formas de extracción sólido - líquido 0.0169, 0.0299, 0.0591 y 0.0760 h⁻¹, y por método de fermentación 0.0326, 0.0466, 0.1818 y 0.2235 h⁻¹.

Harbourne, et al. (2008), calcularon en el jugo de arándano la constante de velocidad de degradación para antocianinas a una temperatura de 4° a 100 °C. Mostrando como resultado 0.0002 a 0.01 h⁻¹.

Dicha investigación, sus constantes de velocidad tienen una similitud en los resultados de las investigaciones mencionadas.

5. Conclusiones

En la bebida funcional a base de arándano con el 40% de pulpa, la concentración de compuestos fenoles es de 1299 mg de ácido gálico/L, y en antocianinas 61 mg Cianidina-3-glucósido/L.

La degradación de compuestos fenoles expresada en mg de ácido gálico/L en la bebida funcional a base de arándano a través del tiempo siguiendo una cinética de primer orden, con una velocidad de 0.0004, 0.0009 y 0.0017 h⁻¹ a temperaturas de 30, 40 y 50 °C respectivamente con una energía de activación de 13.4571 Kcal/mol.

La degradación de antocianinas expresada en mg Cianidina-3-glucósido/L en la bebida funcional a base de arándano a través del tiempo siguiendo una cinética de primer orden, con una velocidad de 0,035; 0,0186 y 0,0094 h⁻¹ a temperaturas de 30, 40 y 50 °C respectivamente con una energía de activación de 12.7957 Kcal/mol.

El arándano presentó un color de piel púrpura (fruta), la pulpa tuvo un color verde brillante, el sabor fue ácido y astringente, la textura era firme con un olor característico y un tamaño de 1 – 1.5 cm. Sus características fisicoquímicas fueron: 11% de °Brix, 2.44% de ácido cítrico, 3 de pH, 1.20 % de Cenizas.

La bebida funcional a base de arándano contiene un 13 % de °Brix, 0.6 % de ácido cítrico, 3.5 de pH, 1.1% de grasa, 1.59% de proteína, 3.61% de carbohidratos, 0.1% de cenizas, 1.25%, 1.25% de fibra, 129.48 g de fenoles totales, 6.289 g de antocianinas, 31.36 kcal de valor calórico y 3.93% de valor nutricional.

Durante el almacenamiento de la bebida funcional a temperaturas de 30, 40 y 50°C, el pH y los °Brix existieron variaciones insignificantes, lo cual, no alteró la calidad fisicoquímica.

6. Referencias

- Alighourchi, H., & Barzegar, M. (2008). Some physicochemical characteristics and degradation kinetic of anthocyanin. *Journal of Food Engineering*.
- Amodio, M., Derossi, A., & Colelli, G. (2014). Modeling phenolic content during storage of cut fruit and vegetables: A consecutive reaction mechanism. *Journal of Food Engineering*.

- Badui, S. (2013). Química de los alimentos. México: PEARSON.
- Bravo, M. (2009). Caracterización química de la stevia rebaudania. Lima: Departamento de Química Analítica.
- Casp, A. (2008). Procesos de conservación de alimentos. España: Mundi-Prensa.
- Cissé, M., Bohuon, P., Sambe, F., & Kane, C. (2010). Aqueous extraction of anthocyanins from *Hibiscus sabdariffa*: Experimental kinetics and modeling. *Journal of Food Engineering*.
- Dong Wang, W., & Ying Xu, S. (2007). Degradation kinetics of anthocyanins in blackberry juice and concentrate. *Journal of food engineering*.
- García-Alonso. (2004). Evaluation of the antioxidant properties of fruit. *Food Chemistry*.
- García Perez, J., García Alvarado, M., Carcel, J., & Mulet, A. (2010). Extraction kinetics modeling of antioxidants from grape stalk (*Vitis vinifera* var. Bobal): Influence of drying conditions. *Journal of Food Engineering*.
- Garzón, G. (2008). Las antocianinas como colorantes naturales y compuestos bioactivos: revisión. Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia.
- Gonçalves, E., Pinheiro, J., Abreu, M., Brandão, T., & Silva, C. (2009). Carrot (*Daucus carota* L.) peroxidase inactivation, phenolic content and physical changes kinetics due to blanching. *Journal of Food Engineering*.
- Harbourne, N., Jacquier, J., Morgan, D., & Lyng, J. (2007). Determination of the degradation kinetics of anthocyanins in a model juice system using isothermal and non-isothermal methods. *Food Chemistry*.
- Henríquez, C., Córdova, A., & Almonacid, S. (2014). Kinetic modeling of phenolic compound degradation during drum-drying of apple peel by-products. *Journal of Food Engineering*.
- Ioannou, I., Hafsa, I., & Hamdi, S. (2011). Review of the effects of food processing and formulation on flavonol and anthocyanin behaviour. *Journal of Food Engineering*.
- Labuza. (1984). Application of chemical kinetics to deterioration of foods. *Journal Chemical Education*.
- Paixão, N., Perestrelo, R., & Marques, J. (2007). Relationship between antioxidant capacity and total phenolic content of red, rose and white wines. *Food Chemistry*.
- Patras, A., Brunton, N., O'Donnell, C., & Tiwari, B. (2010). Effect of thermal processing on anthocyanin stability in foods; mechanisms and kinetics of degradation. *Food Science y Rechnology*.
- Pérez Ramírez, I., Castaño, E., Ramírez, J., & Rocha, N. (2014). Effect of stevia and citric acid on the stability of phenolic compounds and in vitro antioxidant and antidiabetic capacity of a roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) beverage. *Food Chemistry*.
- Sapers, G.; Burgher, A.; Phillips, J. y Jones, S. (1984). Color and composition of highbush blueberry cultivars. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* 109 (1): 105-111.
- Tsimidou, M. (1998). Polyphenols and quality of virgin olive oil in retrospect. *Italian Journal Of Food Science*, 99 - 116.
- Waterman, P., & Mole., S. (1994). *Methods in ecology. Analysis of phenolic plant metabolites.* Blackwell Scientific publications, 237.