

Ferramentas analíticas no estudo da degradação térmica de antocianinas.

Aline Guadalupe Coelho (PG)*, Adriana Vitorino Rossi¹ (PQ)

¹ Instituto de Química – Unicamp, CP 6154, CEP 13083-970, Campinas-SP, Brasil e-mail: *acoelho@iqm.unicamp.br.

Palavras Chave: Antocianinas, degradação, cromatografia, Espectrometria de massas, UV-Visível.

Introdução

Corantes naturais despertam interesse para várias aplicações, como alimentos, cosméticos, produtos farmacêuticos e nutracêuticos, sendo antocianinas (ACYS) corantes vegetais com potencial adequação por características como alta solubilidade em água, baixa toxicidade e presença em várias fontes acessíveis. Neste contexto, o entendimento dos processos de degradação térmica de ACYS é relevante, já que nos diversos processos industriais de suas aplicações há etapas de aquecimento¹. Para estudar a degradação, ferramentas analíticas como cromatografia líquida, espectrometria de massas e no UV-Visível são indispensáveis, por trazerem informações sobre as espécies presentes nos extratos, com dados que permitem identificar compostos relevantes para elucidar a degradação. Estudamos extratos aquosos de uva e jabuticaba, usando cloreto de cianidina-3-glicosídeo e cloreto de malvidina-3-glicosídeo como referenciais.

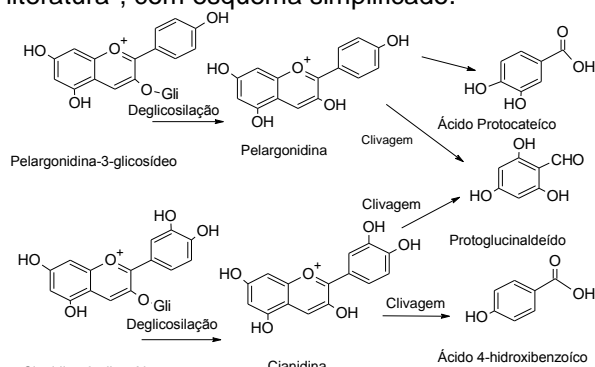
Procedimento experimental

Extratos aquosos de uva brasil (*Vitis vinifera* L. cv. "Brasi") e jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) foram preparados por imersão de 30 g de cascas em 90 mL de água por 30 min a 55 °C, seguindo-se filtração à vácuo (papel quantitativo Qualy). Para purificação, 4,3 mL de extrato bruto de uva (246 mg ACYS / L) e 18 mL de extrato bruto de jabuticaba (60 mg ACYS / L) foram percolados pelo cartucho de extração em fase sólida C18, 1000 mg (Varian) e eluídos com 3 mL de HCl 0,01% em metanol. Os extratos purificados foram secos sob fluxo de ar e re-solubilizados com 5 mL de água deionizada diluídos com água destilada, proporção 1:3 (v/v). Extratos purificados e padrões foram monitorados a 55 °C e 85 °C, com espectros eletrônicos de 400 a 800 nm (espectrofotômetro Biotech Pharmacia Ultrospech 2000 e celas de acrílico Plastibrand, 1 cm de caminho óptico). Obtiveram-se espectros de massas de amostras iniciais e pós-monitoramento (espectrômetro de Massas LC-MS/MS Waters Ultra Performance LC Acquity-TQD Quattro Micro API, coluna Acquity UPLC BEH C18 1,7 µm, 2,1 mmx50 mm, eluição por gradiente A (água:ácido fórmico 0,1%) e B (Acetonitrila: ácido Fórmico 0,1%) Capilar 0.80 KV, Cone 30 V, Extrator 3 V, RF lentes 0,5 V, fonte a 120° C e desolvatação a 400° C.

Resultados e Discussão

Alterações significativas de extratos e padrões na simulação do processo de degradação foram

evidenciadas pela diminuição da absorvância a 525 nm, típico de ACYS, indicando degradação, acentuada em 85 °C². Os cromatogramas e os dados de massa/carga (m/z) trazem variações em números de picos e razões m/z com informações sobre a purificação e a degradação. Nos cromatogramas de extratos purificados há menos picos e o pico da cianidina-3-glicosídeo é destacado, indicando a eficiência da purificação por SPE. Os dados de espectrometria de massas de padrões e extratos indicam que o aumento da temperatura não altera a rota de degradação, pois são encontrados fragmentos equivalentes, com menor intensidade para as amostras submetidas a temperatura mais alta. Isto sugere que o aquecimento só acelera o processo apontado na literatura³, com esquema simplificado.



A degradação de ACYS inicia-se pela perda de glicosídeos e formação de suas agliconas. Segue-se a clivagem dos anéis pirilium e a formação de chalconas. Outro composto formado pela clivagem das ACYS é o protoglucinaldeído com íon molecular com relação m/z de 155³.

Conclusões

A degradação de ACYS 55 e 85 °C produz espécies semelhantes em velocidade proporcional à temperatura. Isto é relevante em considerações para etapas de processamento industrial já que temperaturas mais altas favorecem a extração de maiores teores de ACYS, a remoção de microorganismos e a inativação de enzimas, que são de grande interesse. Vale destacar também que os dados confirmam que alta temperatura degrada significativamente ACYS, indicando que a despeito de aspectos favoráveis, o aquecimento de ACYS deve ser monitorado, para não comprometer concentração e composição dos extratos.

¹ Ersus, S., Yurdagel, U. Journal of Food Engineering, **2007**, 80, 805.

² Coelho, A. G., Rossi, A. V. Resumos da 33ª RASBQ, 2010, ANA 060.

³ Pratas, A et al. Trends in Food Science & Technology, **2010**, 21, 3.