



UDESC

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE EDUCAÇÃO SUPERIOR DO OESTE - CEO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO
DAS ANTOCIANINAS DE
TRÊS VARIEDADES DE UVAS,
UTILIZANDO ÁCIDOS
ORGÂNICOS NAS
TEMPERATURAS DE 353,15 K
E 363,15 K**

GABRIELLA BRISTOTT

PINHALZINHO, 2019

GABRIELLA BRISTOTT

**CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO DAS ANTOCIANINAS DE TRÊS VARIEDADES DE
UVAS, UTILIZANDO ÁCIDOS ORGÂNICOS NAS TEMPERATURAS DE 353,15 K E
363,15 K**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em
Ciência e Tecnologia de Alimentos, da Universidade do
Estado de Santa Catarina (UDESC), como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia
em Alimentos.

Orientador: Dr. Alessandro Cazonatto Galvão

**PINHALZINHO
2019**

Ficha catalográfica elaborada pelo programa de geração automática da
Biblioteca Setorial do CEO/UEDESC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

BRISTOTT, GABRIELLA

Cinética da degradação das antocianinas de três variedades de uvas, utilizando ácidos orgânicos nas temperaturas de 353,15 K e 363,15 K / GABRIELLA BRISTOTT. -- 2019.

83 p.

Orientador: ALESSANDRO CAZZONATTO GALVÃO

Coorientador: WEBER DA SILVA ROBAZZA

Dissertação (mestrado) -- Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Educação Superior do Oeste, Programa de Pós-Graduação , Chapecó, 2019.

1. ANTOCIANINAS. 2. ÁCIDOS ORGÂNICOS. 3. BORDÔ.
4. CABERNET SAUVIGNON. 5. REBO. I. GALVÃO,
ALESSANDRO CAZZONATTO . II. DA SILVA ROBAZZA,
WEBER. III. Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de
Educação Superior do Oeste, Programa de Pós-Graduação . IV.
Titulo.

GABRIELLA BRISTOTT

**CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO DAS ANTOCIANINAS DE TRÊS VARIEDADES DE
UVAS, UTILIZANDO ÁCIDOS ORGÂNICOS NAS TEMPERATURAS DE 353,15 K E
363,15 K**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade do Estado de Santa Catarina.

Banca Examinadora

Orientador:

Prof. Dr. Alessandro Cazonatto Galvão
Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC)

Membros

Prof. Dr. Weber da Silva Robazza
Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC)

Prof. Dr. João Paulo Bender
Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS)

**PINHALZINHO
2019**

Dedico este trabalho à minha família, meus pais:
Wilson (em memória) e Marli. Ao meu irmão
Guilherme, minha cunhada Francielle e ao meu
sobrinho Luiz Gustavo.

AGRADECIMENTOS

“Nenhuma obrigação é mais urgente do que retornar agradecimentos”

Ambrose Bierce

Agradeço primeiramente a Deus, sem ele a realização desta etapa não seria possível;

Ao meu professor orientador Dr. Alessandro Cazonatto Galvão pela orientação, dedicação e amizade prestada nesses dois anos;

Ao meu pai, pelos pequenos incentivos que me fizeram percorrer este caminho;

A minha mãe por todo o carinho e paciência durante o decorrer do mestrado;

A toda a equipe do laboratório ApTher - Termofísica Aplicada, principalmente a acadêmica de iniciação científica Caroline França que esteve presente auxiliando-me;

A Universidade do Estado de Santa Catarina pela concessão da bolsa de estudo e infraestrutura para realização deste trabalho;

As minhas companheiras diárias, Andressa, Fabieli, Karine e Priscila vocês fizeram meus dias mais felizes;

A todos os novos amigos e os de longa data que estiveram ao meu lado;

Enfim, a todos que, direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho, muito obrigada!

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca, vence obstáculos, e no mínimo fará coisas admiráveis” **(José de Alencar)**.

RESUMO

As antocianinas são conhecidas pela sua capacidade como corante e pelo seu alto potencial antioxidante, sendo adicionadas intencionalmente aos alimentos como compostos bioativos na busca por saudabilidade. Entretanto, as reações com os ácidos orgânicos utilizados como aditivos nem sempre são positivas. Este trabalho, teve como objetivo identificar o comportamento e os parâmetros cinéticos e termodinâmicos das antocianinas, na presença do ácido adípico, ascórbico, cítrico, málico, nicotínico, succínico e o tartárico. As antocianinas monoméricas totais foram extraídas de diferentes cascas de uvas e quantificadas através do método pH diferencial, pela técnica espectrofotométrica às temperaturas de 353,15 K e 363,15 K, por um período de 12 horas. Os parâmetros identificados foram: tempo de meia vida ($t_{1/2}$), energia de ativação (E_a), energia de Gibbs (ΔG^\ddagger), entalpia (ΔH^\ddagger) e entropia (ΔS^\ddagger) em relação a influência da temperatura. Os resultados apresentaram a variedade Rebo como sendo a mais suscetível à degradação, e a Cabernet *Sauvignon* como a mais resistente, em todas as condições testadas. O aumento na concentração dos ácidos utilizados resultou em um aumento da degradação. O mesmo comportamento, foi encontrado para o aumento da temperatura (10 K). Em específico, o ácido ascórbico provocou a maior taxa de degradação independentemente da variedade, temperatura ou concentração testada, atingindo 100 % de degradação a 363,15 K. Os outros ácidos tiveram a sua degradação, variando de 40 % a 90 % para as duas temperaturas utilizadas. Seguindo uma reação de degradação de primeira ordem, os valores de entalpia e energia de Gibbs foram positivos indicando uma reação endotérmica, não espontânea com uma entropia negativa.

Palavras-chave: Ácidos orgânicos. Antocianinas. Bordô. Cabernet *Sauvignon*. Rebo.

ABSTRACT

Anthocyanins are known for their coloring ability and, because of their high antioxidant potential, are intentionally added to foods as bioactive compounds that promote health. However, reactions with organic acids used as additives are not always favourable. This work aimed to identify the behavior of the kinetic and thermodynamic parameters of anthocyanins in the presence of adipic, ascorbic, citric, malic, nicotinic, succinic and tartaric acids. The total monomeric anthocyanins were extracted from different shells of grapes and quantified by the differential pH method using the spectrophotometric technique at temperatures of 353.15 K and 363.15 K for a period of 12 hours. The parameters identified were: $t_{1/2}$, E_a , ΔG^\ddagger , ΔS^\ddagger e ΔH^\ddagger in relation to the influence of temperature. The results showed the Rebo variety to be the most susceptible to degradation, and Cabernet *Sauvignon* as the most resistant, under all conditions tested. The increase in the concentration of the acids used resulted in an increase in degradation. The same behavior was found for the increase in temperature (10 K). Specifically, ascorbic acid caused the highest degradation rate of the variety, temperature or concentration tested, reaching 100 % degradation at 363.15 K. The other acids had their degradation ranging from 40 % to 90 % for both temperatures used. Following a first-order degradation reaction, the enthalpy and Gibbs energy values were positive indicating an endothermic, non-spontaneous reaction with a negative entropy.

Keywords: Anthocyanins. Bordô. Cabernet *Sauvignon*. Rebo. Organic acids.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura básica dos flavonóides.	20
Figura 2 - Estrutura química das principais antocianidinas	21
Figura 3 - Processo de degradação das antocianinas, e sua influência na cor.	25
Figura 4 - Modelo hipotético da copigmentação intramolecular das antocianinas.....	27
Figura 5 - Modelo hipotético da copigmentação intermolecular entre a apigenidina e quercetina, na presença do ácido sulfônico	27
Figura 6 - Cascas das uvas trituradas após serem desidratadas	33
Figura 7 - Equipamentos organizados para realizar a extração	34
Figura 8 - Equipamentos organizados para realizar a filtração.....	34
Figura 9 - Varredura realizada pelo espectrofômetro das variedades de uvas.....	39
Figura 10 - Porcentagem de degradação das diferentes variedades de uvas sem a adição de ácidos orgânicos nas duas temperaturas.....	42
Figura 11 - Porcentagem de degradação das variedades de uva na presença de três concentrações de ácido adípico a 353,15 K e 363,15 K.	43
Figura 12 - Porcentagem de degradação das variedades de uva na presença de três concentrações de ácido ascórbico a 353,15 K e 363,15 K.....	45
Figura 13 - Porcentagem de degradação das variedades de uva na presença de três concentrações de ácido cítrico a 353,15 K e 363,15 K.....	46
Figura 14 - Porcentagem de degradação das variedades de uva na presença de três concentrações de ácido málico a 353,15 K e 363,15 K.....	48
Figura 15 - Porcentagem de degradação das variedades de uva na presença de três concentrações de ácido nicotínico a 353,15 K e 363,15 K.....	49
Figura 16 - Porcentagem de degradação das variedades de uva na presença de três concentrações de ácido succínico a 353,15 K e 363,15 K.....	51
Figura 17 - Porcentagem de degradação das variedades de uva na presença de três concentrações de ácido tartárico à 353,15 K e 363,15 K.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classes de alguns compostos que diferenciam as antocianinas.	21
Tabela 2 – Formulas químicas e funções dos ácidos orgânicos utilizados	28
Tabela 3 – Fonte e pureza dos reagentes utilizados.	32
Tabela 4 – Quantidade de antocianinas monoméricas totais em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, encontradas nas variedades de uva estudadas às temperaturas de 353,15 K e 363,15 K.	40
Tabela 5 – Tempo de meia vida ($t^{1/2}$) em função das temperatura para as diferentes variedades de uva na ausência e presença dos ácidos orgânicos nas três concentrações.....	54
Tabela 6 - Energia de ativação (E_a) encontrada para as variedades de uvas testadas na presença e ausência dos ácidos orgânicos.....	56
Tabela 7 - Valores de entalpia ($\Delta H \ddagger$) encontrados para as variedades de uva na presença e ausência dos ácidos orgânicos.....	57
Tabela 8 – Valores de energia de Gibbs ($\Delta G \ddagger$) encontrados para as variedades na presença e ausência dos ácidos orgânicos.....	58
Tabela 9 - Valores de variação da entropia ($\Delta E \ddagger$) encontrados para as variedades de uvas na presença e ausência dos ácidos orgânicos	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

Grandezas

ϵ	Coeficiente de extinção molar
MW	Massa molar
DF	Fator de diluição
C	Concentração
k	Constante de velocidade da reação
H	Entalpia
S	Entropia
G	Energia livre de Gibbs
E_a	Energia de ativação
R	Constante dos gases ideais
T	Temperatura (K)
h	Constante de Planck
k_b	Constante de Boltzmann
t	Tempo

Letras Gregas

∂	Diferencial
Δ	Varição

Índices Inferiores

510	Comprimento de onda
700	Comprimento de onda
pH	Potencial hidrogeniônico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 NUTRACEUTICOS	19
3.1.1 Antioxidantes	19
3.2 FLAVONÓIDES.....	20
3.2.1 Antocianidinas	20
3.2.2 Fontes de Antocianinas	22
3.3 INIBIÇÃO DA DEGRADAÇÃO	24
3.3.1 Copigmentação	26
3.3.2 Ácidos orgânicos na copigmentação	28
4 MATERIAIS E METÓDOS	31
4.1 MATERIAIS	31
4.1.1 Equipamentos	31
4.1.2 Vidrarias	31
4.1.3 Outros materiais	32
4.1.4 Reagentes	32
4.1.5 Matéria prima	32
4.2 MÉTODOS	33
4.2.1 Secagem	33
4.2.2 Extração e filtração	33
4.2.3 Determinação das antocianinas monoméricas totais (AMT)	34
4.2.4 Parâmetros cinéticos e termodinâmicos da degradação	35
4.2.5 Propagação da incerteza	36
4.2.6 Análise Estatística	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
5.1 IDENTIFICAÇÃO DAS ANTOCIANINAS.....	39
5.2 QUANTIDADE DE ANTOCIANINAS MONOMÉRICAS TOTAIS	40
5.3 PORCENTAGEM DE DEGRADAÇÃO	41
5.3.1 Degradação na ausência dos ácidos orgânicos	41
5.3.2 Ácido Adípico	42
5.3.3 Ácido Ascórbico	44
5.3.4 Ácido Cítrico	45
5.3.5 Ácido Málico	47

5.3.6 Ácido Nicotínico.....	48
5.3.7 Ácido Succínico.....	49
5.3.8 Ácido Tartárico.....	51
5.4 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO	53
5.4.1 Tempo de meia vida.....	54
5.4.2 Energia de Ativação	55
5.4.3 Entalpia	56
5.4.4 Energia de Gibbs	57
5.4.5 Entropia.....	58
6 CONCLUSÕES.....	61
REFERÊNCIAS	63
APÊNDICES.....	73
APÊNDICE A – VALORES GERADOS NA CINÉTICA NA AUSÊNCIA DE ÁCIDOS ORGÂNICOS.....	73
APÊNDICE B – VALORES GERADOS NA CINÉTICA NA PRESENÇA DO ÁCIDO ADÍPICO	74
APÊNDICE C – VALORES GERADOS NA CINÉTICA NA PRESENÇA DO ÁCIDO ASCÓRBICO	75
APÊNDICE D – VALORES GERADOS NA CINÉTICA NA PRESENÇA DO ÁCIDO CÍTRICO.....	76
APÊNDICE E – VALORES GERADOS NA CINÉTICA NA PRESENÇA DO ÁCIDO MÁLICO	77
APÊNDICE F – VALORES GERADOS NA CINÉTICA NA PRESENÇA DO ÁCIDO NICOTINICO	78
APÊNDICE G – VALORES GERADOS NA CINÉTICA NA PRESENÇA DO ÁCIDO SUCCINICO	79
APÊNDICE H – VALORES GERADOS NA CINÉTICA NA PRESENÇA DO ÁCIDO TARTÁRICO.....	80
APÊNDICE I – VALORES DE POTENCIAL HIDROGÊNIONICO (pH).....	81

1 INTRODUÇÃO

O estilo não saudável de vida das pessoas, o frequente consumo de álcool e tabaco, uma dieta baseada em *fast foods*, atrelados à ausência de atividades físicas tem sido fortemente associado ao aumento de doenças nesses últimos anos (REZENDE *et al.*, 2019). Em contrapartida, o avanço da medicina revela que uma mudança na concepção sobre a saúde possibilitará a prevenção de doenças a médio e a longo prazo, apenas pela introdução de mudanças nos hábitos diários de alimentação e exercícios físicos (LAMBERT *et al.*, 2005).

Ao pensar em alimentos como uma forma preventiva contra doenças, é possível encontrar neles compostos que nos trarão inúmeros benefícios. Nesse contexto, as uvas são um ótimo exemplo, pois quando comparadas a outras frutas, são ricas em compostos fenólicos, flavonoides, taninos e antocianidinas (FONTANA; ANTONIOLLI; BOTTINI, 2013), trazendo os tão esperados efeitos positivos para a saúde humana (TOURNOUR *et al.*, 2015).

Dentre todos os compostos presentes nas uvas, os que mais vem chamando a atenção dos pesquisadores são as antocianinas (CASSIDY, 2018), as quais consistem em corantes naturais constantemente utilizados em alimentos e bebidas devido ao aumento da demanda de ingredientes naturais e *clean labels* (KATZ; WILLIAMS, 2011).

Contudo, é necessário entender que a aparência é apenas um dos fatores relevantes do quesito sensorialidade. Além desses, é preciso fornecer um produto padronizado, com uma alta segurança microbiológica, e com vida útil estendida.

Por isso, várias são as substâncias adicionadas aos alimentos, com o objetivo de modificar suas características físicas, químicas, biológicas ou sensoriais (BRASIL, 2008). A Organização Mundial da Saúde (OMS) define os aditivos como substâncias capazes de impedir alterações indesejadas, adicionar ou intensificar características como aroma, cor e sabor; modificar ou manter seu estado físico geral, ou exercer qualquer ação exigida para uma boa tecnologia da fabricação dos alimentos (BRASIL, 1997).

Os ácidos orgânicos vêm sendo utilizados nas indústrias alimentícias e nas farmacêuticas, devido a sua ampla gama de aplicações (BECKER; WITTMANN, 2015). Essas substâncias reduzem o pH, criando condições desfavoráveis para o crescimento de microrganismos potencialmente patogênicos em produtos alimentícios e microflora intestinal humana (AMMOR *et al.*, 2006).

Porém, durante a industrialização alguns processos que utilizam alta temperatura por exemplo, ou até mesmo algumas das interações que ocorrem entre os aditivos e os alimentos

nem sempre são positivas para todos os compostos ali presentes. Nesta situação, muitos deles terão sua quantidade diminuída significativamente, ou serão eliminados durante esse procedimento, não se encaixando mais na classe de produtos naturais e saudáveis.

Baseado nisso, o presente trabalho teve como objetivo estudar a influência da adição de diferentes ácidos orgânicos, na função de aditivos para verificar a possível reação com as antocianinas extraídas da casca da uva, além do cálculo dos parâmetros cinéticos dessa reação em temperaturas que simulam o processo de industrialização.

2 OBJETIVOS

A seguir serão apresentados os objetivos deste trabalho.

2.1 OBJETIVO GERAL

Identificar a influência dos ácidos orgânicos nas antocianinas presentes em uvas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Estudar a degradação térmica das antocianinas presentes nas uvas Bordô, Cabernet *Sauvignon*, Rebo nas temperaturas de 353,15 K e 363,15 K;

Identificar a estabilidade das antocianinas presentes nas uvas na presença dos ácidos orgânicos (adípico, ascórbico, cítrico, málico, nicotínico, tartárico e succínico);

Determinar a influência das diferentes concentrações desses ácidos;

Obter os parâmetros cinéticos da degradação das antocianinas na presença e ausência dos ácidos orgânicos: Constantes de velocidade (k), tempo de meia vida ($t_{1/2}$), energia de ativação (E_a);

Identificar os parâmetros termodinâmicos da reação de degradação das antocianinas na presença e ausência dos ácidos orgânicos: Energia de Gibbs (ΔG^\ddagger); Entropia (ΔS^\ddagger) e Entalpia (ΔH^\ddagger);

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 NUTRACEUTICOS

A ideia de alimentos que promovam a saúde não é nova: Hipócrates escreveu a 2400 anos atrás: “Deixe os alimentos serem seu remédio e o remédio, ser seu alimento” (OTLES; CAGINDI, 2012). Historicamente, vários termos foram utilizados para designar alimentos, ou parte dos alimentos que possam ser usados na prevenção de doenças e na promoção da saúde. No entanto, apenas em 1989, a Fundação de Inovação em Medicina dos Estados Unidos da América criou o termo nutracêutico (RODRIGUEZ *et al.*, 2006).

Conhecidos também como compostos bioativos, os nutracêuticos são definidos como partes dos alimentos com funções positivas para o organismo, podendo ser encontrados em diferentes classes, sendo elas: fibras dietéticas, ácidos graxos poliinsaturados, proteínas, peptídios, aminoácidos ou cetoácidos, minerais, vitaminas e, os antioxidantes (ANDLAUER; FÜRST, 2002). Dentre todos esses compostos citados, os antioxidantes são os que mais chamam a atenção e vem sendo estudados extensivamente, pois sua ingestão aumentada altera o risco de doenças crônicas, como o câncer e doenças cardiovasculares (BIESASLKI, 2009).

3.1.1 Antioxidantes

Altas concentrações de radicais livres no nosso organismo podem causar danos às estruturas celulares, incluindo membranas, proteínas e ácidos nucleicos, levando à disfunção, mutação do DNA, doenças neurodegenerativas, entre outras (VALKO *et al.*, 2016; LOPEZ-ALARCONA, 2013).

Naturalmente, o organismo humano consegue nos proteger da maior parte dos radicais livres produzidos, porém hábitos como: fumar, radiação, sol excessivo, drogas, e stress podem aumentar a liberação desses radicais livres (KLEINER, 1996).

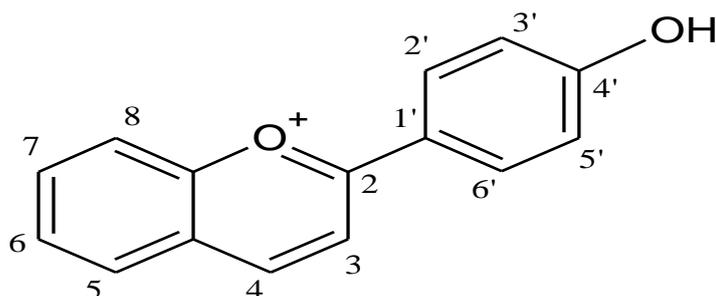
Como alternativa, para controlar a reação oxidativa degenerativa causada por oxigênio reativo em tecidos vivos, é possível ingerir cereais, frutas e vegetais, pois são ricos em antioxidantes naturais (KAUR; KAPOOR, 2001). Quimicamente, esses antioxidantes são divididos em algumas categorias principais, sendo elas: ácidos fenólicos, flavonoides (catequina, epicatequina, epigallocatequina, kaempferol, quercetina, miricetina e antocianinas), estilbenos e lignanas (ZHANG; TSAO, 2016).

3.2 FLAVONÓIDES

Trata-se de uma grande subclasse pertencente aos compostos conhecidos como polifenóis (ROBBINS, *et al.*, 2006). Nas plantas, as funções atribuídas a eles são: proteção contra a incidência de raios ultravioletas e visíveis, proteção contra insetos, fungos e bactérias, atração dos animais com a finalidade de polinização, controlador de hormônios, agentes alelopáticos e inibidores de enzimas (ZUANAZZI; MONTANHA, 2010).

Sua atividade biológica e de seus metabólitos depende exclusivamente da estrutura química e dos vários substituintes da molécula (HUBER *et al.*, 2008). A estrutura absoluta desses flavonoides pode variar drasticamente, no entanto, todos os flavonoides oriundos das plantas partilham uma espinha dorsal estrutural de 15 carbonos comuns designados como C₆ - C₃ - C₆, como pode ser visto na Figura 1. (ROBBINS, *et al.*, 2006).

Figura 1 - Estrutura básica dos flavonóides.



Fonte: Brouillard, 1982.

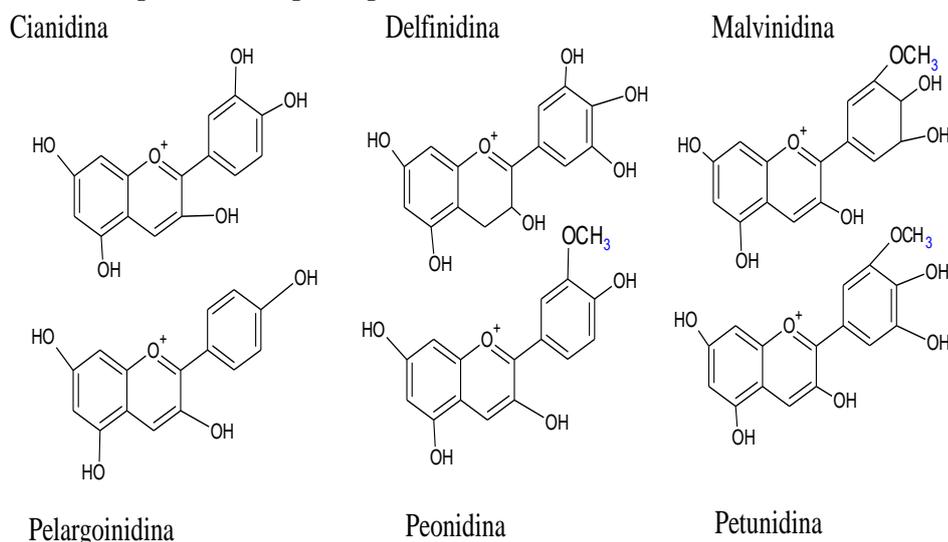
3.2.1 Antocianidinas

Dentro da subclasse dos flavonoides, as antocianidinas compõem a maior categoria de pigmentos oriundos de inúmeras plantas e frutas (CASTAÑEDA-OVANDO *et al.*, 2009). Nos últimos anos, foram identificadas aproximadamente 30 antocianidinas diferentes na natureza (ANANGA *et al.*, 2013).

Nas plantas, ocorrem geralmente na forma glicosilada, também denominada de antocianinas (ROBBINS, 2003). Solúveis em água, são responsáveis pela maioria das cores azul, roxa, e todas as tonalidades de vermelho típicas (WEBER *et al.*, 2009). A variação da cor desses pigmentos depende da acidez encontrada no vacúolo da célula vegetal, por exemplo, em meio ácido a antocianina é vermelha, em meio neutro é violeta e em meio básico é azul (RIBEIRO, 2004).

Na Figura 2, são exibidas as seis antocianidinas mais comuns da classe (YUAN *et al.*, 2012). As demais antocianidinas são relativamente raras e normalmente encontradas apenas em algumas flores e folhas (FENNEMA, 2008).

Figura 2 - Estrutura química das principais antocianidinas



Fonte: Yuan *et al.*, 2012.

A diferenciação entre as antocianidinas, ocorre pelos compostos presentes (Tabela 1), os tipos de ligações realizadas, e também pelo número do carbono em que as ligações ocorrem, assim como o número de grupos hidroxila e de metoxilas presentes nessas moléculas (FENNEMA, 2008).

Tabela 1 – Classes de alguns compostos que diferenciam as antocianinas.

Açúcares	glicose, ramnose, galactose, arabinose, xilose e outros
Ácidos aromáticos	<i>p</i> -cúmarico, cafeico, ferúlico, sinápico, gálico ou <i>p</i> -hidroxibenzoico
Ácidos alifáticos	ácido malônico, acético, málico, succínico, ou oxálico

Fonte: Fennema, 2008.

As antocianinas são moléculas polares em função dos grupos substituintes (hidroxilas, carboxilas e metoxilas) e glicosilas residuais ligados aos seus anéis aromáticos.

Consequentemente, são mais solúveis em água do que em solventes não-polares, porém, dependendo das condições do meio, podem ser solúveis em éter. Essas características ajudam na extração e separação das mesmas (HARBORNE, 1988).

No geral, a quantidade de antocianinas presente nas amostras é determinada pela técnica de espectrofotometria. Diferentes pigmentos da classe dos compostos fenólicos foram isolados e estudados, os flavonóides mostram alta absorbância na faixa de 250 a 270 nm e, particularmente as antocianinas, têm uma intensa absorção na faixa de 520 a 560 nm, sugerindo que esse comportamento ocorra devido ao anel *Flavillium* (LOPES *et al.*, 2007).

De acordo com Giusti e Wrolstad (2001), o melhor método para a quantificação é o pH diferencial, que quantifica antocianinas totais e as antocianinas monoméricas devido ao emprego de diferentes pHs. O pH 1,0 quantifica as antocianinas totais por meio da diferença com a quantidade encontrada na condição de pH 4,5 é possível obter o teor de antocianinas monoméricas. Segundo Cruz (2008), em pH 4,5, somente as antocianinas monoméricas assumem a forma carbitol, a qual é incolor, possibilitando por meio da diferença entre as leituras nos dois comprimentos de onda, quantificar as antocianinas monoméricas.

3.2.2 Fontes de Antocianinas

Segundo Jackman e Smith (1996), as antocianinas encontram-se distribuídas em numerosas famílias de plantas: *Vitaceae* (uva), *Rosaceae* (cereja, ameixa, framboesa, morango, amora, maçã, pêssigo, etc.), *Solanaceae* (tamarindo, batata), *Saxifragaceae* (groselha preta e vermelha), *Ericaceae* (mirtilo, oxicoco), *Cruciferae* (repolho roxo, rabanete), *Leguminoseae* (vagem) e *Gramineae* (sementes de cereais).

Nas plantas, além da função de antioxidantes, ajudam na proteção à ação da luz solar, como mecanismo de defesa e função biológica. As cores vivas e intensas por outro lado auxiliam nos mecanismos reprodutores, tais como a polinização e a dispersão de sementes (PRAVST, 2012). As uvas são consideradas uma das maiores fontes de compostos fenólicos quando comparadas a outras frutas e vegetais (MAXCHEIX; FLEURIET; BILLOT, 1990).

3.2.2.1 Uvas

A videira (*Vitis vinifera*) pertence à família *Vitaceae*, compreende cerca de 60 espécies *Viti* selvagens (ROSSETTO; MCNALLY; HENRY, 2002). No Brasil, as duas espécies com

maior valor econômico associado são as uvas comuns ou americanas, pertencentes à espécie *Vitis labrusca* e as uvas finas ou europeias, pertencentes à espécie *Vitis vinífera* (BOAS, 2017).

Existe pouco conhecimento acessível sobre a composição fenólica das uvas, sucos e vinhos produzidos no Brasil (WANG; RACE; SHRIKHANDE, 2003). As diferenças entre as propriedades corantes das principais espécimes do gênero *Vitis*, estão relacionadas à ausência de diglicosídeos nas variedades *Vitis viníferas*, à presença de pigmentos monoglicosídeos e de uma pequena quantidade de diglicosídeos na variedade *Vitis labrusca* (RIBEREAU – GAYON; SUDAAUD; DURQUETY, 1955). Porém, de acordo com Shahidi e Naczk (1995), a quantidade desses glicosídeos varia conforme a espécie, variedade, maturidade, condições climáticas e cultivar da uva.

As antocianinas presentes em uvas estão concentradas principalmente na casca, com exceção de poucas variedades cuja polpa também é pigmentada (FERNANDÉZ-LÓPES *et al.*, 1998). Os principais pigmentos antocianínicos das uvas são: malvidina-3-glicosídeo, petunidina-3-glicosídeo, cianidina-3-glicosídeo, delphinidina-3-glicosídeo, peonidina-3-glicosídeo (KELEBEK *et al.*, 2006).

3.2.2.1.1 Variedade Bordô

Caracterizada por grandes quantidades de polifenóis, cor púrpura intensa e aroma frutado (LAGO-VANZELA *et al.*, 2011). A cultivar Bordô, *Vitis labrusca*, é originária dos Estados Unidos. Originalmente chamada de *Ives Seedling*, foi obtida por Henry Ives na cidade de Cincinnati em Ohio nos Estados Unidos, das sementes da variedade da uva Hartford Prolific (BARNABE; VENTURINI-FILHO; BOLINI, 2007).

Dentre as uvas americanas cultivadas no Brasil, tem-se destacado por sua elevada adaptação às condições climáticas brasileiras, além de apresentar excelente fertilidade e apreciável tolerância a doenças fúngicas (RIZZON; MIELE; MENEGUZZO, 2000).

Quando comparada às variedades *V. vinífera*, as variedades da *Vitis Labrusca*, possuem um menor potencial para a produção de açúcar. Portanto, as uvas do tipo Bordô geralmente alcançam na escala, um valor não superior a 16 ° Brix, uma acidez total de 66,2 % e pH em torno de 3,29 (ROMBALDI *et al.*, 2004).

3.2.2.1.2 Variedade Cabernet *Sauvignon*

O vinho oriundo da variedade “Cabernet *Sauvignon*” é mundialmente reconhecido pela sua intensa coloração, riqueza em taninos e complexidade de aroma e buquê (TONIETO, 2009). Introduzida no Brasil em 1921 (BRASIL, 1996), a cultivar Cabernet *Sauvignon* é originária da região de Bordeaux, na França, considerada uma das mais nobres viníferas e está difundida, atualmente, na maior parte dos países vitivinícolas (BETTONI *et al.*, 2013).

É sensível ao dessecamento e de uma grande resistência à podridão no cacho, é uma cultivar de brotação e de maturação tardia, relativamente vigorosa, com ramos novos de porte ereto, de média produção (WINKLER *et al.*, 1974).

3.2.2.1.3 Variedade Rebo

Obtida nos anos 20, do século XX, no programa de melhoramento do Instituto Agrário de San Michele all’Adige. Rebo Rigotti, efetuou o cruzamento das variedades Merlot e Teroldego. A variedade, foi selecionada pela sua resistência a doenças e pelas suas características quantitativas e qualitativas serem similares aos parâmetros das outras variedades de uvas finas (CALÒ *et al.*, 2001).

Foi registrada no catalogo nacional de variedades de vinhos em 1978. Com um nível intermediário de antocianinas, possui uma coloração vermelho rubi e reflexos violáceos, com intensas e variadas fragrâncias que remetem a frutas maduras (RONCADOR *et al.*, 1998).

3.3 INIBIÇÃO DA DEGRADAÇÃO

Isoladas de seu ambiente natural, as antocianinas são altamente suscetíveis à degradação química, o que leva ao desbotamento das cores e à perda de bioatividade (BORDENAVE; HAMAKER; FERRUZI, 2014). Sua estabilidade química está relacionada aos fatores externos do ambiente (pH, temperatura, oxigênio, luz, enzimas), a estrutura química do produto de origem e pela própria estrutura química da antocianina (FENNEMA, 2008), além da presença de pequenas quantidades de outros pigmentos, açúcares, ácidos orgânicos, íons metálicos (STINTZING *et al.*, 2002).

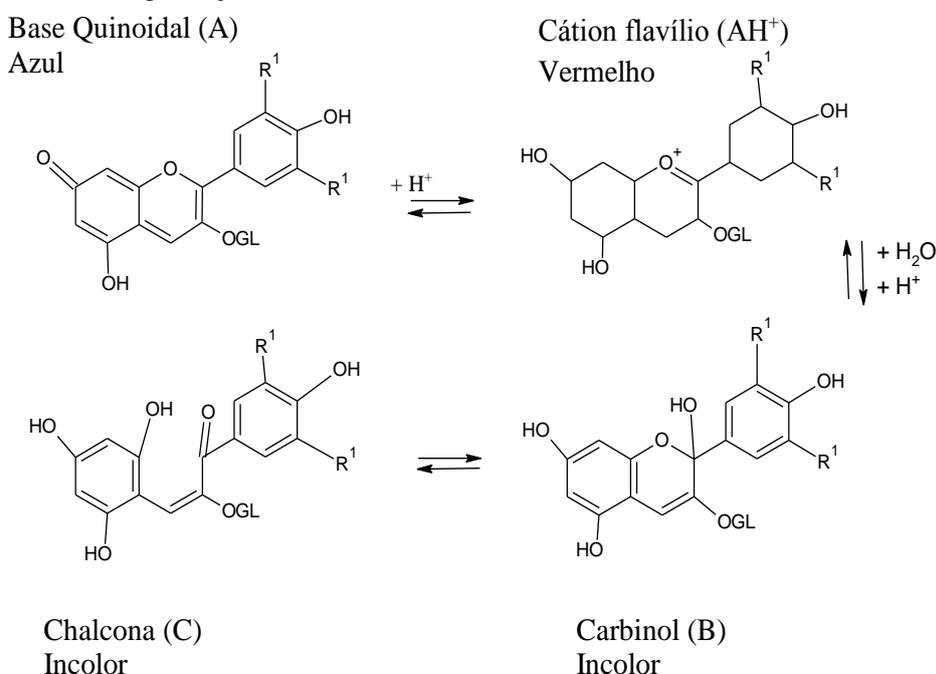
A degradação pelo oxigênio pode ocorrer de forma direta ou indireta, quando os constituintes oxidados do meio reagem com as antocianinas, podendo ser vistos nos precipitados e na turbidez dos sucos de uva (JACKMAN; SMITH, 1996).

Já alterações geradas pelo pH são oriundas da funcionalidade da molécula em meio aquoso. Podem ocorrer sob quatro formas estruturais, dependendo do Ph do meio. Em soluções ácidas, a coloração atingida é a vermelha, e com o aumento do pH a intensidade dessa cor diminui. Por outro lado, em uma solução alcalina, a cor obtida é azul, porém é instável (MAZZA, 1995).

Quimicamente falando, sua coloração sofre influência do número de hidroxilas, dos grupos metoxilas e dos glicólicos presentes na estrutura (ALKEMA; SEAGER, 1982). O grau de hidroxilação exerce importante efeito na estabilidade das antocianinas, sendo que aquelas que contém uma quantidade maior de grupos hidroxilas em sua estrutura são menos estáveis. Inversamente, o alto grau de metoxilação aumenta a estabilidade das antocianinas (FRANCIS; MARKAKIS, 1989).

Bridle e Timberlake (1997), observaram que a presença dos grupos acil na molécula inibe a hidrólise do cátion *flavillium* (vermelho) evitando a formação da base carbitol (incolor), dando preferência à formação da base quinoidal (azul). Essa reação resulta em pigmentos menos sensíveis às mudanças de pH, mantendo a coloração em meio levemente acidificado a neutro (Figura 3).

Figura 3 - Processo de degradação das antocianinas, e sua influência na cor.



Fonte: Mazza, 1995.

Muitos estudos estão sendo realizados, na busca da estabilidade das antocianinas, com diferentes matérias primas (morangos, repolhos, cenouras pretas, uvas, mirtilos). As amostras,

nesses casos, são submetidas a algumas condições, como: presença de ácidos orgânicos ou outros compostos (quercetina, pelargonidina, etc.), além das alterações de pH, luz, oxigênio e da temperatura. Em todas essas situações os pigmentos tiveram efeitos consideravelmente positivos na resistência à formação da molécula de carbitol (DANGLES *et al.*, 1993; RODRIGUEZ-SAONA; GIUSTI; WROLSTAD, 1999; DYRBY *et al.*, 2001; PROVENZI *et al.*, 2006; DRUNKLER; FALCÃO; BORDIGNON-LUIZ, 2015; MOLONEY *et al.*, 2018).

Diferentes são os métodos para que essas interações moleculares aconteçam, a co-pigmentação tem se mostrado a mais eficiente, perante a outros métodos de inibição da degradação. Ácidos orgânicos, flavonoides, alcaloides, polissacarídeos, proteínas, etc., tem ajudado as antocianinas a se manter estáveis e alterar a bioatividade também (WU; GUAN; ZHONG, 2015).

3.3.1 Copigmentação

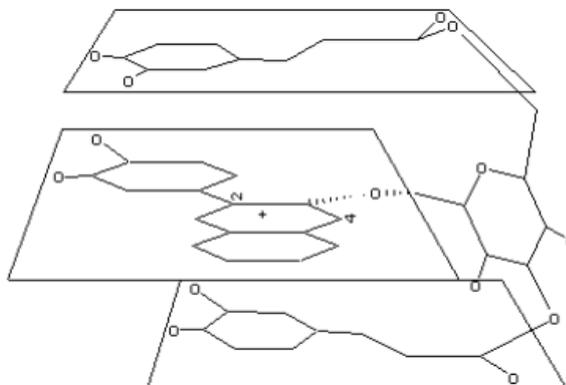
Na natureza, as antocianinas são encontradas nas partes coloridas dos vegetais (GONNET, 1998). Esse fato indica que fatores físico-químicos incomuns devem estabilizá-las (KORZUCHOWSKA; WILSKA, 1996). OSAWA (1982), explicou que um dos fatores causadores dessa estabilidade é a presença de compostos chamados de co-pigmentos (flavonoides não antocianicos, alcaloides, entre outros), ligados as moléculas realizando funções determinantes na cor desses vegetais. As condições do meio, como pH, luz, etanol temperatura, estruturas e concentrações desses co-pigmentos e a própria estrutura da antocianina influenciam diretamente na reação (FALCÃO *et al.*, 2003)

A reação de copigmentação pode ocorrer intra ou intermolecularmente e sendo fenômenos com a mesma natureza, ambos competem pelo meio vacuolar das plantas (FALCÃO *et al.*, 2003). Ou seja, o acúmulo de acil no anel pirano reduz a sensibilidade das antocianinas ao ataque nucleofílico da água, impedindo as antocianinas de formarem a chalcona (GIUSTI; WROLSTAD, 2003).

A copigmentação intramolecular (mais eficiente na estabilização), ocorre somente quando o pigmento e o co-pigmento fazem parte da mesma molécula, ou seja, quando o cromóforo da antocianina e o co-pigmento estão covalentemente ligados ao mesmo resíduo de açúcar (Figura 4) (BROUILLARD, 1982). Do ponto de vista termodinâmico, apresenta vantagem entrópica em relação à copigmentação intermolecular, pois não precisa unir as moléculas inicialmente separadas em solução (FRANCIS; MARKAKIS, 1989). A dificuldade

de hidratação da molécula pela água ocorre pelo “empilhamento” entre elas, sendo provável que essa força que atua nesse processo seja hidrofóbica (BROUILLARD, 1982).

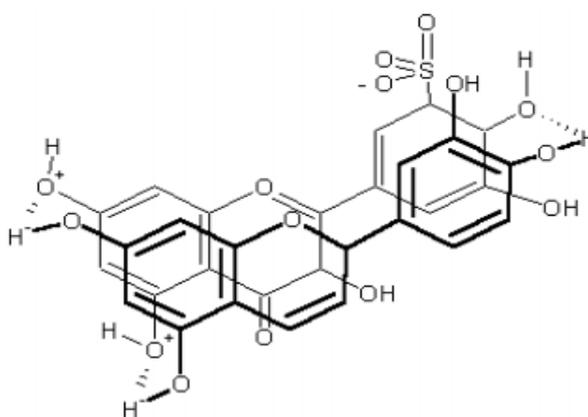
Figura 4 - Modelo hipotético da copigmentação intramolecular das antocianinas



Fonte: Brouillard, 1982.

Já na copigmentação intermolecular (Figura 5) predominam, provavelmente, forças de Van der Waals e efeitos hidrofóbicos em meio aquoso como resultado do “empilhamento” entre a molécula de antocianina e o copigmento (DANGLES; SAITO; BROUILLARD, 1993). Estas forças estabilizam as antocianinas e retardam a reação normal de hidratação (BROUILLARD, 1982; SARNI-MANCHADO *et al.*, 1996).

Figura 5 - Modelo hipotético da copigmentação intermolecular entre a apigenidina e quercetina, na presença do ácido sulfônico



Fonte: Brouillard, 1982.

A copigmentação pode ser vista diretamente pela técnica de espectrofotometria, pois altera os valores da absorvância aumentando e/ou diminuindo, entre 5 e 20 nm ou mais no

comprimento de onda de máxima absorção na presença das antocianinas (MAZZA; MINIATI, 1993).

Quando atingido o aumento da estabilidade, esses efeitos conferem a tonalidade azul-púrpura às soluções vermelhas das antocianinas (BOULTON, 2001).

3.3.2 Ácidos orgânicos na copigmentação

Comumente presentes no nosso cotidiano, são considerados orgânicos por apresentarem átomos de carbono. Os ácidos carboxílicos são o maior grupo da classe, classificados de acordo com o número de carboxilas (COOH) presentes nas moléculas (SNYDER, 1995).

O detalhamento dos ácidos orgânicos utilizados neste trabalho, sua fórmula estrutural junto com sua função na indústria alimentícia estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Formulas químicas e funções dos ácidos orgânicos utilizados

Ácido	Formula Química	Função	Referência
Ácido Ascórbico	C ₆ O ₆ H ₈	Atividade vitamínica	ZHANG; HAMAUZU, 2004.
Ácido Adípico	C ₆ O ₄ H ₁₀	Intermediário nas indústrias químicas, farmacêutica e alimentícia	MORIS, 2002.
Ácido Cítrico	C ₆ O ₇ H ₈	Acidulante, intensificador sabor, antioxidante, agente tamponante e estabilizante.	DEMAIN, 2000.
Ácido Málico	C ₄ O ₅ H ₆	Acidulante, intensificador de sabor.	SATO; CUNHA, 1997.
Ácido Nicotínico	C ₆ NO ₂ H ₅	Atividade vitamínica.	GONÇALVES, 2011.
Ácido Succínico	C ₄ O ₄ H ₆	Sulfactante, regulador do pH, antimicrobiano e aromatizante.	MCKINLAY <i>et al.</i> , 2007.
Ácido Tartárico	C ₄ O ₆ H ₆	Acidulante em bebidas carbonatadas.	RIVAS <i>et al.</i> , 2011

Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

São aplicados em uma ampla gama de indústrias, incluindo alimentos, produtos farmacêuticos, polímeros, entre outras (BECKER; WITTMANN, 2015). São fracos em meio aquoso e apresentam elevados pontos de ebulição devido à facilidade com que formam interações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio (SOLOMON, 1996).

Na presença das antocianinas, a reação de acilação das antocianinas se refere ao fenômeno onde todos os -OHs dos glicosilos das antocianinas são parcialmente ou totalmente esterificados por ácidos orgânicos (BROUILLARD, 1982).

Os glicosil (-OHs), são acilados facilmente por ácidos orgânicos e dificilmente por ácidos inorgânicos, como é o caso do ácido sulfúrico. A ligação dos glicosilos com ácidos orgânicos, possui posições específicas, os carbonos C₃, C₅, C₇, já no anel aromático B, o ataque acontece o C₃ e no C₅.

4 MATERIAIS E METÓDOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Equipamentos

- * Agitadores magnéticos LAB 1000, modelo MS-PB;
- * Balança semi - analítica marte científica, modelo AD2000;
- * Banho termostático TECNAL, modelo TE-056-MAG;
- * Medidor de pH de bancada, marca LAB1000, modelo mPA 210;
- * Motor de indução monofásico (bomba a vácuo) VOGES, modelo 1ONE56;
- * Estufa com circulação de ar CIENLAB;
- * Espectrofotômetro thermo scientific - modelo GENESYS 30;
- * Pipeta automática capp den mark, modelo DK5260;
- * Seladora a vácuo;

4.1.2 Vidrarias

As vidrarias utilizadas na elaboração deste trabalho estão descritas a seguir:

- * Balão volumétrico âmbar 10 mL, 25 mL e 500 mL;
- * Balão volumétrico de 500 mL e 1 L;
- * Bastão de vidro;
- * Béquer 100 mL, 250 mL;
- * Funil de porcelana;
- * Kitasato de 250 mL;
- * Vaso encamisado de 300 mL;

* Vidro relógio;

4.1.3 Outros materiais

* Barras magnéticas;

* Mangueira de silicone;

* Pipetas de pasteur de plástico;

* Papel filtro qualitativo 90 mm, com gramatura de $80 \text{ g} \cdot \text{m}^2$;

4.1.4 Reagentes

Os reagentes utilizados durante a pesquisa, estão descritos na Tabela 3, juntamente com a sua pureza e origem.

Tabela 3 – Fonte e pureza dos reagentes utilizados.

Reagentes	Origem	Pureza (%)
Acetato de sódio Anidro	Lab Synth (Brasil)	98,0
Ácido adípico	Sigma Life Science (EUA)	$\geq 99,5$
Ácido ascórbico	Sigma – Aldrich (EUA)	$\geq 99,0$
Ácido cítrico	Sigma – Aldrich (EUA)	$\geq 99,5$
Ácido clorídrico	BioTec (Brasil)	37,0
Ácido málico	Aldrich Chemistry (EUA)	$\geq 99,0$
Ácido nicotínico	Sigma Life Science (EUA)	$\geq 99,5$
Ácido succínico	Sigma – Aldrich (EUA)	$\geq 99,0$
Ácido tartárico	Sigma – Aldrich (EUA)	$\geq 99,5$
Álcool acético glacial	Lab Synth (Brasil)	99,7
Cloreto de potássio	BioTec (Brasil)	99,5

Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

4.1.5 Matéria prima

As uvas das variedades Cabernet *Sauvignon* e Bordô, foram adquiridas na cidade Lagoa Vermelha - RS, já as da variedade Rebo na cidade de São Joaquim – SC. As mesmas foram

colhidas no mês de janeiro de 2018, lavadas com água, despulpadas manualmente e as cascas acondicionadas no freezer à temperatura de 265,15 K.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Secagem

As uvas foram submetidas à secagem por um período de 48 horas a uma temperatura de 318,15 K, em uma estufa com circulação de ar. Foram trituradas com o auxílio de um liquidificador e separadas através de uma peneira, de mesh número 28, com diâmetro 0,60 mm. As amostras foram pesadas (5 g), embaladas a vácuo e armazenadas à 265,15 K (Figura 6).

Figura 6 - Cascas das uvas trituradas após serem desidratadas

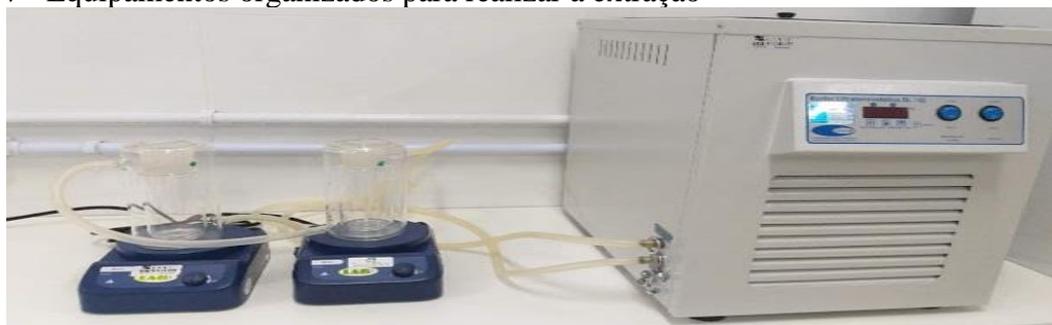


(a) Variedade Bordô. (b) Variedade Cabernet *Sauvignon* (c) Variedade Rebo
Elaborado pela autora, 2019.

4.2.2 Extração e filtração

A extração foi realizada com 5 g de amostra para cada 300 mL água destilada. Foram utilizados agitadores magnéticos em dois vasos encamisados acoplados a um banho termostático com circulação de água, mantendo as amostras à 293,15 K, por um período de 3 horas (Figura 7).

Figura 7 - Equipamentos organizados para realizar a extração



Elaborado pela autora, 2019.

Posteriormente, os sólidos em suspensão foram removidos através da filtração a vácuo (Figura 8). Separadamente cada ácido orgânico devidamente pesado em uma balança analítica, de acordo com as concentrações pré estabelecidas em função da solubilidade, foram adicionados à solução, e seu pH medido. As soluções foram encaminhadas para a refrigeração (280,15 K), aguardando o início dos experimentos.

Figura 8 - Equipamentos organizados para realizar a filtração



Elaborado pela autora, 2019.

4.2.3 Determinação das antocianinas monoméricas totais (AMT)

Para a determinação das antocianinas, as amostras concentradas foram diluídas numa razão de 1:10 com água destilada. Posteriormente, 0,4 mL da amostra diluída foi misturada a 3,6 mL da solução tampão correspondente. As soluções permaneceram em equilíbrio durante 15 minutos à temperatura ambiente, antes de serem submetidas aos experimentos.

A quantificação total de antocianinas, foi realizada pelo método do pH diferencial descrito por Giusti e Wrolstad (2001), usando dois sistemas: tampão de cloreto de potássio, pH 1.0 (0.02 M), e tampão de acetato de sódio, pH 4.5 (0.4 M).

A absorvância de cada solução foi medida em quadriplicata, no espectrofotômetro, os comprimentos de onda utilizados foram de 510 nm, e 700 nm conforme indica o método de pH diferencial, utilizando o espectrofotômetro visível Thermo Scientific GENESYS™ 30. As antocianinas monoméricas totais foram calculadas como mg·L de cianidina-3-glucosídeo, conforme a Equação (1):

$$TMA = \frac{[(A_{510} - A_{700})_{pH\ 1.0} - (A_{510} - A_{700})_{pH\ 4.5}] \cdot MW \cdot V \cdot DF \cdot 1000}{(\varepsilon \cdot m \cdot 1)} \quad (1)$$

Na equação (1), MW representa a massa molar da cianidina - 3 - glucosídeo (449.2 g·mol⁻¹), DF corresponde ao fator de diluição da amostra, ε representa o coeficiente de extinção molar para cianidina - 3 - glucosídeo (26900 L·mol⁻¹·cm⁻¹), 1000 representa a conversão de g para mg, l o comprimento da onda da cubeta em cm, V é o volume da solução extraída (mL), m a massa seca utilizada na extração e A representa o valor da absorvância medida, com o subíndice representando o comprimento de onda nas soluções tampão utilizadas.

Utilizaram-se cubetas de quartzo e todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente (296,15 K). As leituras de absorvância foram feitas, utilizando água como padrão (branco).

4.2.4 Parâmetros cinéticos e termodinâmicos da degradação

Os experimentos foram realizados durante 12 horas e as antocianinas foram quantificadas em intervalos de 3 horas. Estudos anteriores realizados com diferentes matérias primas, sugerem que a cinética da degradação térmica das antocianinas obedece a uma reação de primeira ordem (Equação 2) (ZHANG *et al.*, 2007; NISHA; SINGHAL; PANDIT, 2009). A concentração das antocianinas, C_t , determinada a uma temperatura constante após um tempo de degradação t de uma concentração inicial, C_0 , permite a determinação da constante cinética da reação k (MOUTZINOS *et al.*, 2008). A partir desse parâmetro, é possível encontrar o valor para o tempo de meia vida através da Equação (3) (YAN *et al.*, 2013).

$$C_t = C_0 \cdot \exp(-k \cdot t) \quad (2)$$

$$t_{1/2} = -\frac{\ln 0,5}{k} \quad (3)$$

A dependência da degradação térmica das antocianinas com a temperatura pode ser representada pela equação de Arrhenius, Equação (4), onde k_0 é definido como o fator de frequência, E_a corresponde à energia de ativação, R representa a constante universal dos gases e T é a temperatura do ensaio. Para determinar o efeito da temperatura nos parâmetros cinéticos desejados, as constantes obtidas na Equação (2), são linearizadas plotando-se k como uma função inversa da temperatura, possibilitando relacionar o fator de frequência com o coeficiente linear da curva e a energia de ativação (E_a) com o coeficiente angular da curva.

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4)$$

Além da energia de ativação, quantidades como a energia de ativação de Gibbs ΔG^\ddagger , a entalpia de ativação ΔH^\ddagger e a entropia de ativação ΔS^\ddagger fornecem informações importantes sobre as interações moleculares durante a degradação térmica. Essas quantidades podem ser determinadas com o modelo de Eyring-Polanyi (KARAASLAN *et al.*, 2014) com base na teoria do estado de transição, sendo expressa pela Equação (5)

$$k = \frac{k_B}{h} \cdot T \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (5)$$

Na Equação (5), k_b é a constante de Boltzmann ($1,38064852 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$) e h representa a constante de Planck ($6,626070040 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$). A energia de ativação de Gibbs é definida pela relação termodinâmica apresentada pela Equação (6), onde, para uma reação de primeira ordem, a entalpia de ativação pode ser determinada como sugerido na Equação (7).

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger \quad (6)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - R \cdot T \quad (7)$$

4.2.5 Propagação da incerteza

As incertezas das grandezas calculadas a partir dos dados experimentais podem ser determinadas utilizando-se propagação de incerteza. A propagação da incerteza é expressa pela

Equação genérica (8), que relaciona as grandezas de saída F às grandezas das medidas experimentais de entrada x, y, w, z, \dots (PUGH; WINSLOW, 1966).:

$$F = F(x, y, w, z, \dots) \quad (8)$$

Assumindo que a correlação entre as grandezas de entrada pode ser desprezível e que o modelo matemático expresso na Equação (8), é aproximadamente linear na região de interesse, é possível estimar a incerteza da grandeza de saída pela lei de propagação, através da Equação (9).

$$\delta F = \left[\left(\frac{dF}{dx} \right)^2 \cdot \delta x^2 + \left(\frac{dF}{dy} \right)^2 \cdot \delta y^2 + \left(\frac{dF}{dw} \right)^2 \cdot \delta w^2 + \left(\frac{dF}{dz} \right)^2 \cdot \delta z^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

Para o caso das antocianinas monoméricas totais relacionadas a Equação (1) com a Equação (9), temos a grandeza a ser calculada com a Equação 10:

$$F = TMA \quad (10)$$

E as grandezas das medidas experimentais:

$$x = A_{510} \text{ em pH } 1,0;$$

$$y = A_{700} \text{ em pH } 1,0;$$

$$w = A_{510} \text{ em pH } 4,5;$$

$$z = A_{700} \text{ em pH } 4,5;$$

Conhecendo a incerteza (δ) das leituras de absorvância do espectrofotômetro (atestado pelo fabricante $\pm 0,002$), e realizando os cálculos obtém-se a incerteza experimental de $\pm 0,67 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

4.2.6 Análise Estatística

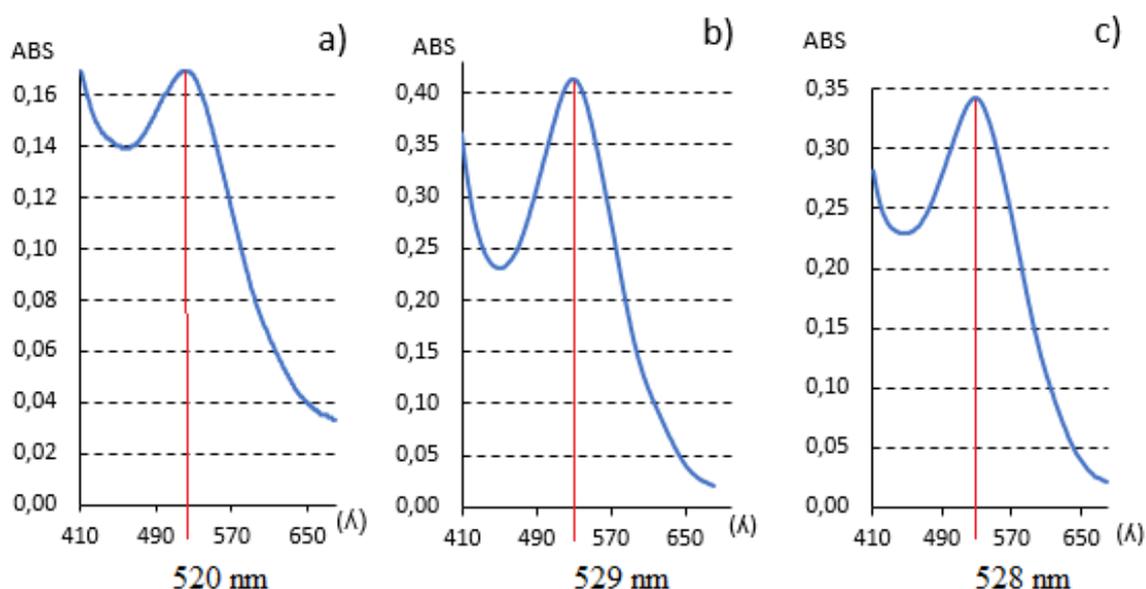
A significância estatística entre os níveis foi avaliada usando análise de variância (ANOVA) e a igualdade entre experimentos foi avaliada utilizando o Teste de Tukey, todos com 95 % de confiabilidade, utilizando o *Statistic*® 8.0.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 IDENTIFICAÇÃO DAS ANTOCIANINAS

A Figura 9, apresenta os gráficos das varreduras realizadas pelo espectrofotômetro GENESYS 30, onde a faixa selecionada (410 a 670 nm) mostra a absorbância máxima atingida de acordo com o comprimento de onda (λ), permite identificar quais são as principais antocianinas presentes na amostra.

Figura 9 - Varredura realizada pelo espectrofotômetro das variedades de uvas



a) Variedade Bordô. b) Variedade Cabernet Sauvignon. c) Variedade Rebo.
Elaborado pela autora, 2019.

A Figura 9.a, mostra a absorbância máxima atingida e o seu respectivo comprimento de onda (520 nm), da variedade bordô. De acordo com Giusti e Wrolstad (2001), nesse comprimento de onda, as antocianinas presentes em maior quantidade são cianidina-3,5-diglucosídeo, delphinidina-3-glucosídeo, malvinidina-3,5-diglucosídeo, malvidina-3-glucosídeo, peonidina-3,5-diglucosídeo e a petunidina-3,5-diglucosídeo. Lago-Vanzela *et al.*, (2011), ao caracterizar as antocianidinas glicosiladas da variedade Bordô, baseada em parâmetros já estabelecidos dos espectros pela técnica de cromatografia líquida, identificaram o mesmo perfil de antocianinas.

A Figura 9.b, ilustra o ponto máximo da absorbância em intervalo de comprimento de onda entre 527 a 531 nm, a variedade Cabernet *Sauvignon* possui cianidina-3-glucosídeo, peonidina-3-gal. Ao ser analisada, através da cromatografia líquida, por Ruberto *et al.* (2007),

além da cianidina-3,5-glucosídeo, foram caracterizadas petunidina-3-glicosídeo, delphinidina-3-glucosídeo e a malvidina-3-glicosídeo, como principais. Liu *et al* (2012) relataram que as antocianinas derivadas da malvinidina foram encontradas em maior abundância na variedade Cabernet *Sauvignon*, enquanto que as derivadas da cianidina foram encontradas em menor abundância nessa variedade.

A Figura 9.c, representa a variedade Rebo, o ápice da absorbância na faixa de comprimento de onda fica entre 526 a 530 nm, onde é possível identificar a mesmas antocianinas presentes, cianidina-3-glucosídeo, peonidina-3-gal.

Essa diferença de perfis é justificada por Mazza e Miniati (1993), quando comprovado que variedades pertencentes a família *Vitis vinífera* contém apenas antocianinas monoglicosídeos enquanto que as variedades pertencentes à família *Vitis labrusca* contém antocianinas diglicosídeos, justificando a diferença entre picos de absorbância entre as uvas finas e as comuns.

5.2 QUANTIDADE DE ANTOCIANINAS MONOMÉRICAS TOTAIS

A quantificação das antocianinas monoméricas totais (AMT), ocorreu pelo método do pH diferencial conforme Giusti e Wrolstad (2001). Os valores representados na Tabela 4, correspondem a extração com água sem a adição de ácidos orgânicos.

Tabela 4 – Quantidade de antocianinas monoméricas totais em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, encontradas nas variedades de uva estudadas às temperaturas de 353,15 K e 363,15 K.

	pH	353,15 K	363,15 K
Bordô	3,77	130,17 \pm 0,03 ^{cA}	120,46 \pm 0,09 ^{cB}
Cabernet Sauvignon	3,58	700,14 \pm 0,24 ^{bA}	650,08 \pm 0,18 ^{bB}
Rebo	4,01	320,17 \pm 0,09 ^{aA}	210,50 \pm 0,06 ^{aB}

Representado a média da quadruplicata \pm desvio padrão. As letras minúsculas indicam diferenças estatísticas entre a coluna, e as letras maiúsculas a diferença estatística entre as linhas ($p < 0,05$), pelo Teste de Tukey. Elaborada pela autora, 2019.

Classificada como *Vitis Labrusca*, a variedade bordô atingiu um valor de AMT de 130,17 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a uma temperatura de 353,15 K e de 120,46 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a 363,15 K. Em relação aos resultados obtidos por Pozzan, Braga e Salile (2012), onde a quantificação foi realizada após uma extração alcoólica com o objetivo de comparar diferentes porta enxertos, a quantificação à 323,15 K, obteve valores 27 % superiores aos deste trabalho.

Kato, Tonhi e Clemente (2012), utilizaram solventes alcoólicos em pHs ácidos, encontrando valores superiores, pois baixos valores de pH, favorecem a estabilidade das antocianinas, os valores encontrados em pH 2,0 foram de 960,23 mg·L⁻¹ para a extração com etanol puro e de 203,7 mg·L⁻¹ utilizando metanol e etanol juntos. No entanto, conforme ocorre o aumento do pH (4,0), nas duas condições a quantidade de AMT diminui consideravelmente (160,30 mg·L⁻¹), se assemelhando aos valores mostrados na Tabela 4 para a variedade Bordô.

Brighenti *et al.*, 2010, buscando entender o desempenho sob diferentes porta-enxertos quantificaram a AMT da variedade Cabernet *Sauvignon*, encontrando valores similares a esta pesquisa, ficando entre 753,80 mg·L⁻¹ e 910,10 mg·L⁻¹. Em outro estudo, Luciano *et al.*, (2006), determinaram a influência das condições meteorológicas e do solo na quantificação das AMT, relatando valores entre 701 mg·L⁻¹ a 827 mg·L⁻¹ de antocianinas, parecidos com este estudo.

Ao caracterizar a AMT da variedade Rebo, Mattivu *et al.*, 2009, relataram 617 mg·L⁻¹, número muito superior aos deste trabalho, porém Malinovski em 2013, ao estudar o comportamento viti-enológico de variedades autóctones italianas na região de Água Doce de Santa Catarina em safras do ano de 2010 e 2011, ao quantificar as AMT relatou valores entre 500,3 mg·L⁻¹ a 263,4 mg·L⁻¹, similares a esta pesquisa.

A diferença entre os valores encontrados nas pesquisas, pode estar relacionado aos processos de extração distintos de cada estudo, com relação entre volume de solvente e massa de matérias prima, tipo de solvente empregado (etanol, metanol, água e da presença ou ausência de agente acidulante (ácido clorídrico, cítrico, fórmico, acético, tartárico, entre outros) (NOVELLO, 2012). Assim como fatores climáticos, e enxertos realizados na plantação das videiras também podem afetar os resultados.

5.3 PORCENTAGEM DE DEGRADAÇÃO

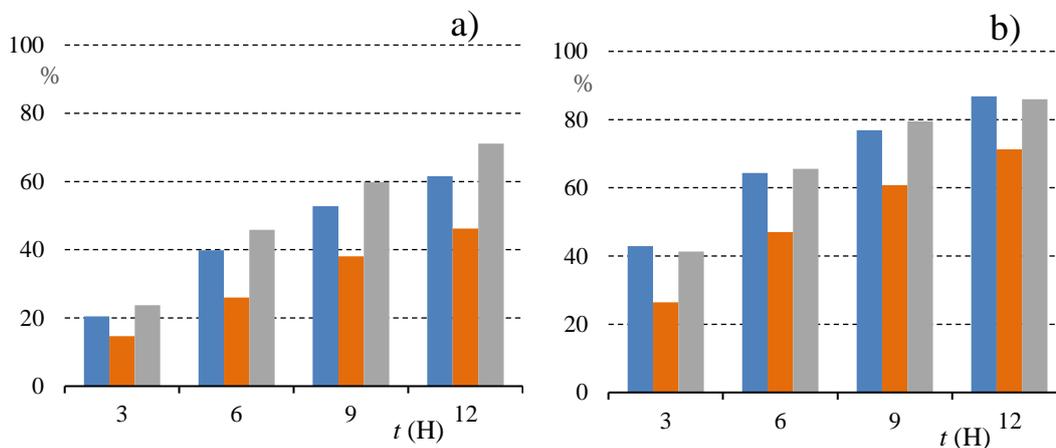
Abaixo serão apresentadas as cinéticas de degradação na ausência e na presença dos ácidos orgânicos e a sua relação com a temperatura.

5.3.1 Degradação na ausência dos ácidos orgânicos

Conforme apresentado visto na Figura 10, a degradação da quantidade de AMT no período de 12 horas sem a adição de ácidos orgânicos, em geral não chega a 100 %. A 353,15 K, a variedade rebo apresenta a maior degradação, cerca de 71,07 %, em segundo lugar a variedade bordô (61,53 %) e em terceiro a variedade Cabernet *Sauvignon* (46,22 %). O aumento

de apenas 10 K, resulta em um aumento de 26,26 % na degradação da variedade Bordô, 25,91 % para a variedade Cabernet *Sauvignon* e de 13,78 % para a variedade Rebo.

Figura 10 - Porcentagem de degradação das diferentes variedades de uvas sem a adição de ácidos orgânicos nas duas temperaturas



Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

(■) Variedade Bordô; (■) Variedade Cabernet; (■) Variedade Rebo.

a) Porcentagem de degradação a 353,15 K. b) Porcentagem de degradação a 363,15 K.

De acordo com Patras *et al.*, (2010), a degradação térmica das antocianinas inicialmente ocorre com uma clivagem com perda dos glicosídeos ligados às antocianinas, onde em seguida as moléculas passam por outros processos de fragmentação que originam os derivados do ácido benzoico e aldeídos, resultando em uma tonalidade incolor.

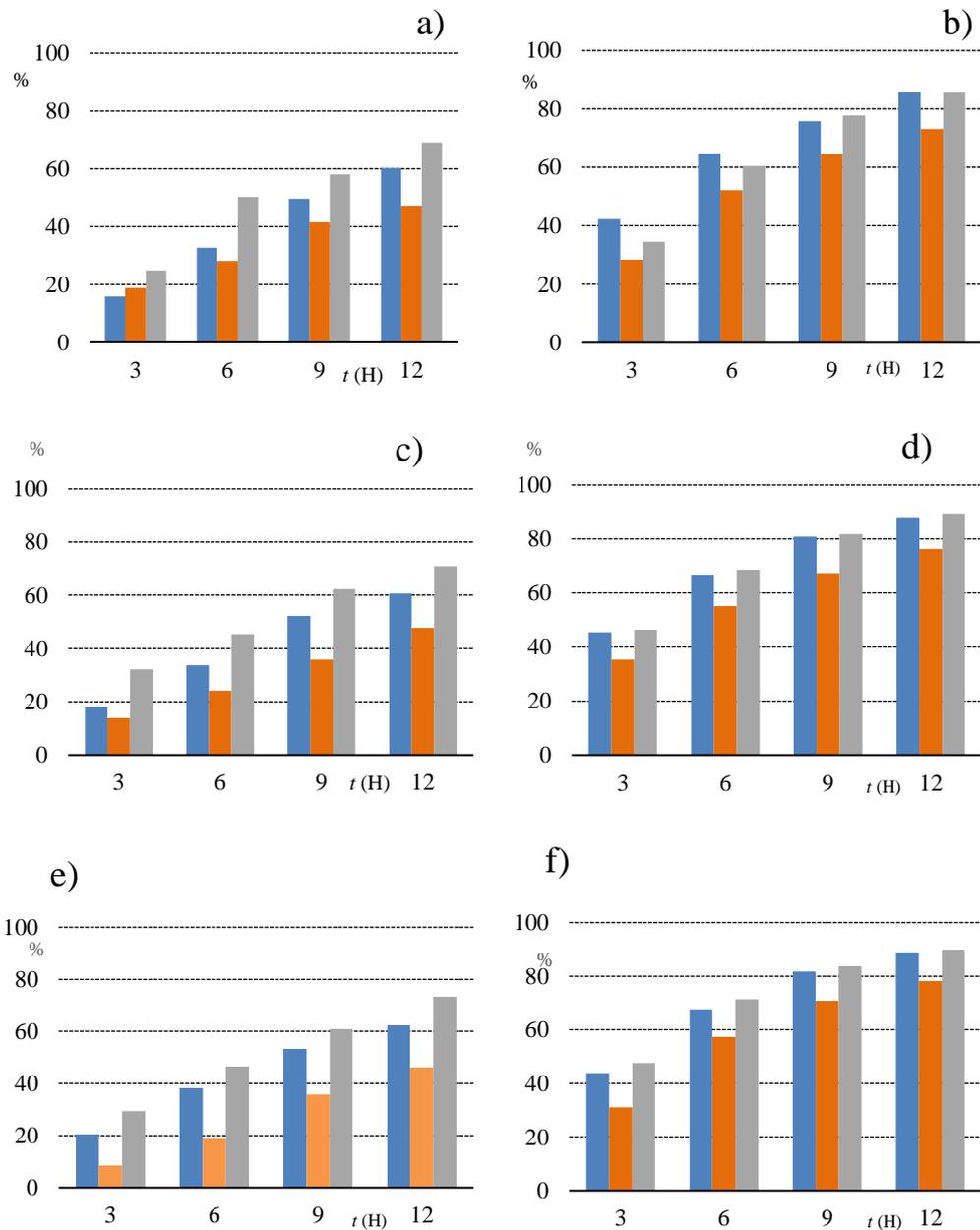
Estudos relacionados à degradação térmica das antocianinas em diferentes matérias primas vegetais, encontraram um aumento logarítmico da degradação conforme o aumento da temperatura (KIRCA; ÖZKANE; CEMEROGLU, 2007; KIRCA; CEMEROGLU, 2003; WANG; XU, 2007; YANG *et al.*, 2008). Peron, Fraga e Antelo (2017), ao analisarem a degradação térmica das antocianinas extraídas de uvas juçara (*Euterpe edulis* Martius) e da variedade Itália (*Vitis vinífera* L.), no intervalo de 323,15 K a 363,15 K, relataram este mesmo comportamento.

5.3.2 Ácido Adípico

A Figura 11, apresenta o ácido adípico. A variedade Cabernet *Sauvignon*, apresentou a menor degradação em ambas as temperaturas. Ao ser submetida a 353,15 K a sua degradação final, ficou abaixo de 50 % nas três concentrações testadas, porém após um aumento de 10 K,

a taxa de degradação atingiu 71,03 % para a concentração de 0,01, 76,33 % para a concentração de 0,05 e 78,18 % para 0,10.

Figura 11 - Porcentagem de degradação das variedades de uva na presença de três concentrações de ácido adípico a 353,15 K e 363,15 K.



(■) Variedade Bordô; (■) Variedade Cabernet; (■) Variedade Rebo. a) Porcentagem de degradação a 353,15 K na concentração de 0,01 molal. b) Porcentagem de degradação a 363,15 K na concentração de 0,01 molal. c) Porcentagem de degradação a 353,15 K na concentração de 0,05 molal. d) Porcentagem de degradação a 363,15 K na concentração de 0,05 molal. e) Porcentagem de degradação a 353,15 K na concentração de 0,10 molal. f) Porcentagem de degradação a 363,15 K na concentração de 0,10 molal.

Elaborada pela autora, 2019.

A variedade com a maior porcentagem de degradação atingida foi a Rebo, nas duas temperaturas utilizadas. Assim como para a Cabernet *Sauvignon*, quanto maior a concentração de ácido maior a degradação, no entanto a sensibilidade à temperatura é menor. A sensibilidade da Rebo resulta em uma taxa de degradação entre 16,5 % e 18 %, enquanto a variedade Cabernet *Sauvignon* atingiu 32 %. No caso da variedade Bordô, a degradação é similar em relação à variedade Rebo, 10 % menor em relação à temperatura de 353,15 K e aproximadamente 2 % menor a 363,15 K.

5.3.3 Ácido Ascórbico

O ácido ascórbico é adicionado em inúmeros alimentos e em muitas bebidas comerciais, devido ao poder de inibição de crescimento microbiano além do seu alto teor de vitamina C, fornecendo aos produtos um apelo de saudável (ABBAS *et al.*, 2012).

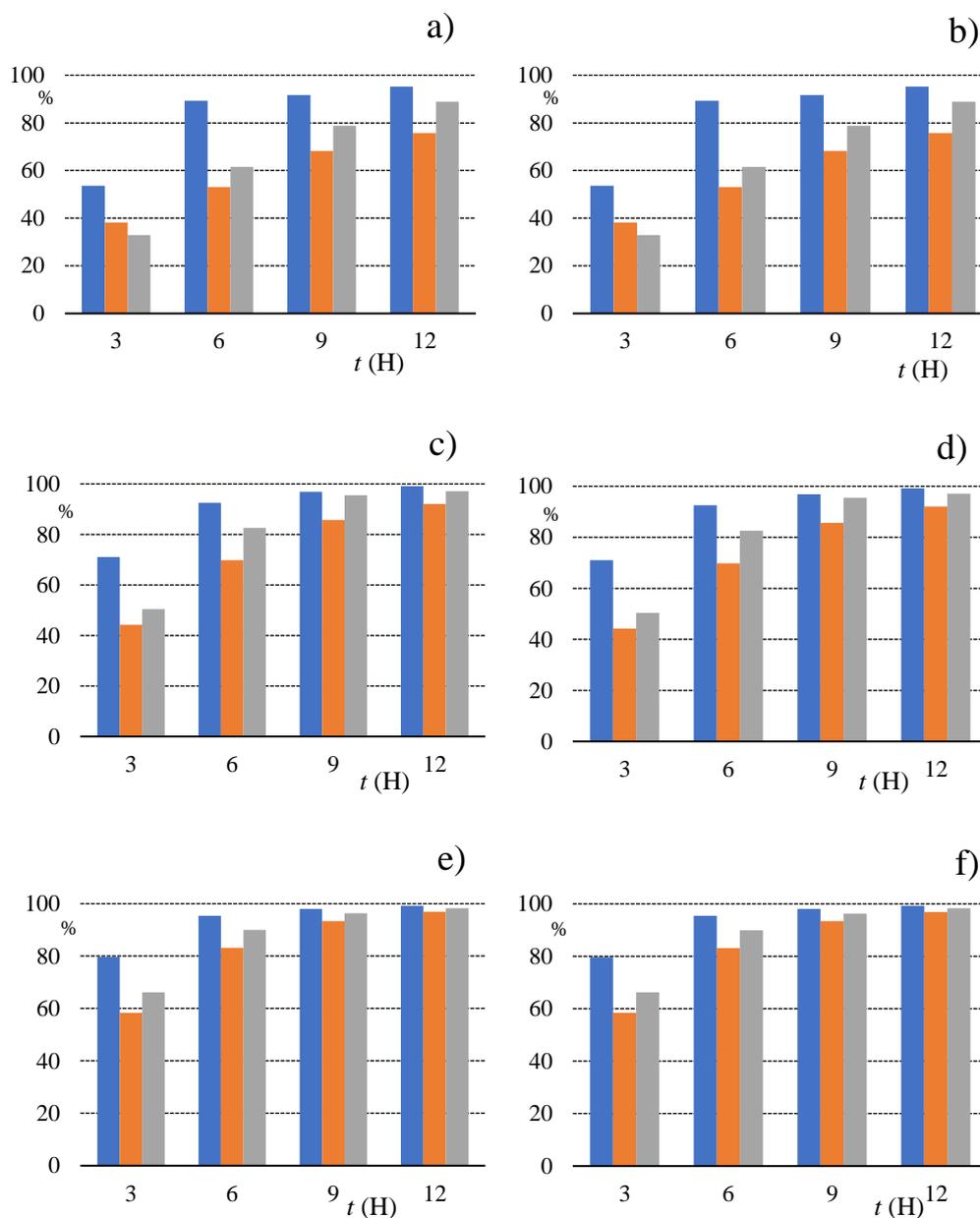
A Figura 12, apresenta a porcentagem de degradação na presença do ácido ascórbico (AA). Observa-se que a variedade Cabernet *Sauvignon*, apresentou uma resistência maior à degradação independente da temperatura utilizada, logo em seguida temos a variedade Rebo e por último a variedade Bordô nas três concentrações testadas. Conforme ocorre o aumento da concentração de ácido, maior é a taxa de degradação, atingindo 100 % na concentração de 0,10.

Dentre os inúmeros alimentos de origem vegetal, onde existe a reação entre antocianinas e a vitamina C, vários estudos têm mostrado o mesmo efeito negativo na estabilidade das antocianinas, na cor e no efeito antioxidante (HERNANDEZ-HERRERO; FRUTOS, 2015; POEI-LANGSTON; WROLSTAD, 1981; WEST; MAUER, 2013; CHUNG *et al.*, 2016).

Socaciu (2007), sugeriu que a perda da intensidade da cor na presença de ácido ascórbico pode acontecer de duas maneiras distintas, sendo uma reação de condensação entre o carbono 4 da antocianina e o ácido ascórbico e/ou uma antioxição do ácido ascórbico gerando radicais livres (por exemplo, peróxido de hidrogênio) que clivam o núcleo de *flavillium* das antocianinas.

Farr e Giusti, em 2018 realizaram um estudo para investigar a reação de condensação do carbono 4 entre as antocianinas e o ácido ascórbico. Para atingir esse objetivo, piranoantocianinas foram sintetizadas com um anel butano ligado covalentemente ao carbono 4. Quando comparadas as duas reações na presença do AA, as piranoantocianinas mantiveram os pigmentos estáveis por um período de tempo maior, comprovando que embora o AA tenha preferência pelo carbono 4, a reação de degradação utiliza outros carbonos da molécula de antocianina também.

Figura 12 - Porcentagem de degradação das variedades de uva na presença de três concentrações de ácido ascórbico a 353,15 K e 363,15 K



(■) Variedade Bordô; (■) Variedade Cabernet; (■) Variedade Rebo. a) Porcentagem de degradação a 353,15 K na concentração de 0,01 molal. b) Porcentagem de degradação a 363,15 K na concentração de 0,01 molal. c) Porcentagem de degradação a 353,15 K na concentração de 0,05 molal. d) Porcentagem de degradação a 363,15 K na concentração de 0,05 molal. e) Porcentagem de degradação a 353,15 K na concentração de 0,10 molal. f) Porcentagem de degradação a 363,15 K na concentração de 0,10 molal.

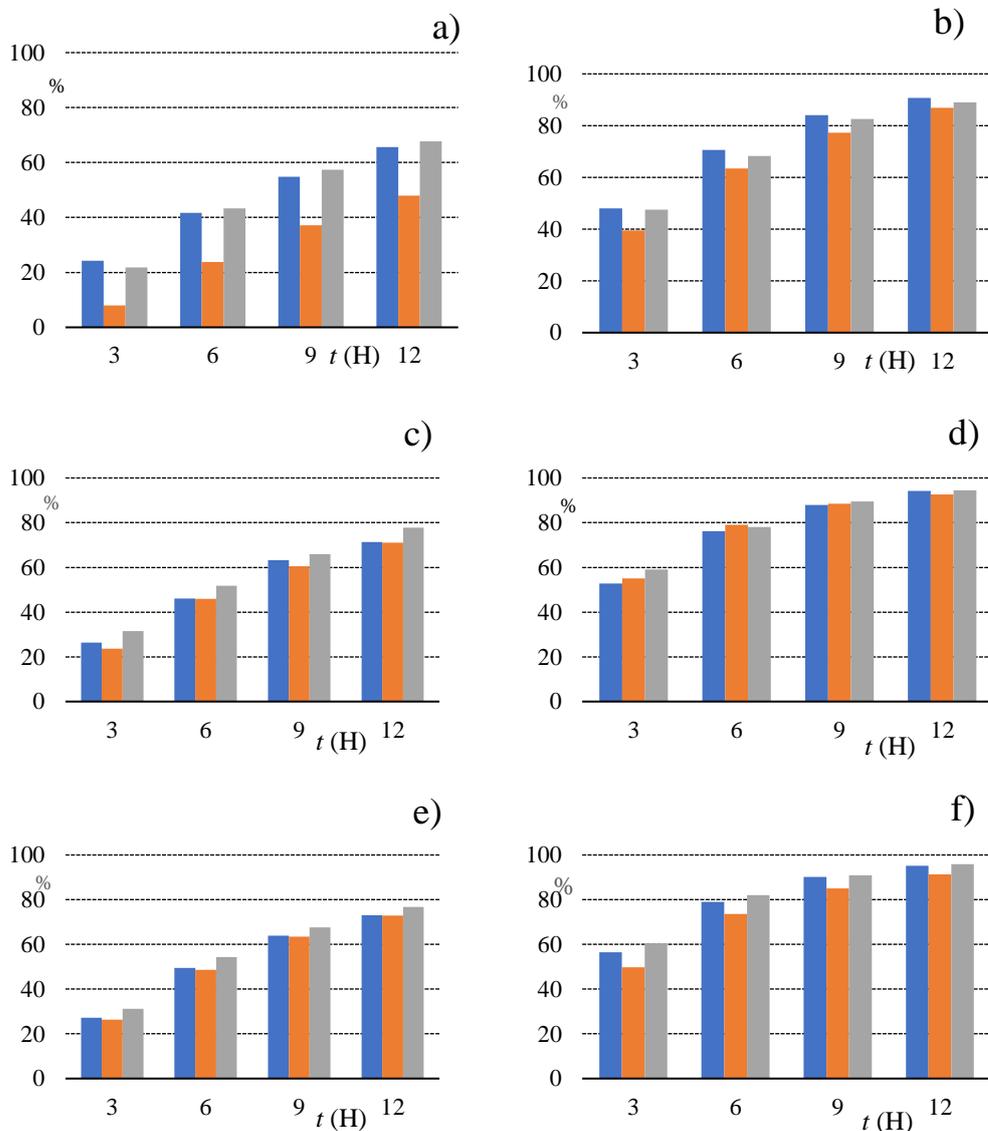
Elaborada pela autora, 2019.

5.3.4 Ácido Cítrico

A presença do ácido cítrico (Figura 13), exibe na concentração de 0,01 à 353,15 K, uma degradação de 47,90 % para a variedade Cabernet *Sauvignon*, seguida da variedade Bordô com 65,66 %, e uma degradação de 67,72 % para a variedade Rebo. Ao analisar a concentração 0,10,

a degradação das variedades Bordô e Rebo aumentam 10 %, enquanto a *Cabernet Sauvignon*, 25 %.

Figura 13 - Porcentagem de degradação das variedades de uva na presença de três concentrações de ácido cítrico a 353,15 K e 363,15 K



(■) Variedade Bordô; (■) Variedade Cabernet; (■) Variedade Rebo. a) Porcentagem de degradação a 353,15 K na concentração de 0,01 molal. b) Porcentagem de degradação a 363,15 K na concentração de 0,01 molal. c) Porcentagem de degradação a 353,15 K na concentração de 0,05 molal. d) Porcentagem de degradação a 363,15 K na concentração de 0,05 molal. e) Porcentagem de degradação a 353,15 K na concentração de 0,10 molal. f) Porcentagem de degradação a 363,15 K na concentração de 0,10 molal.

Elaborada pela autora, 2019.

Para a temperatura de 363,15 K, a variedade *Cabernet Sauvignon* na concentração de 0,01, gerou uma degradação 55,13 % maior que a degradação gerada à 353,15 K, a maior taxa entre as 3 variedades testadas. Na concentração de 0,10, a média de degradação atingida foi de 94 %, praticamente eliminando o teor total de antocianinas monoméricas.

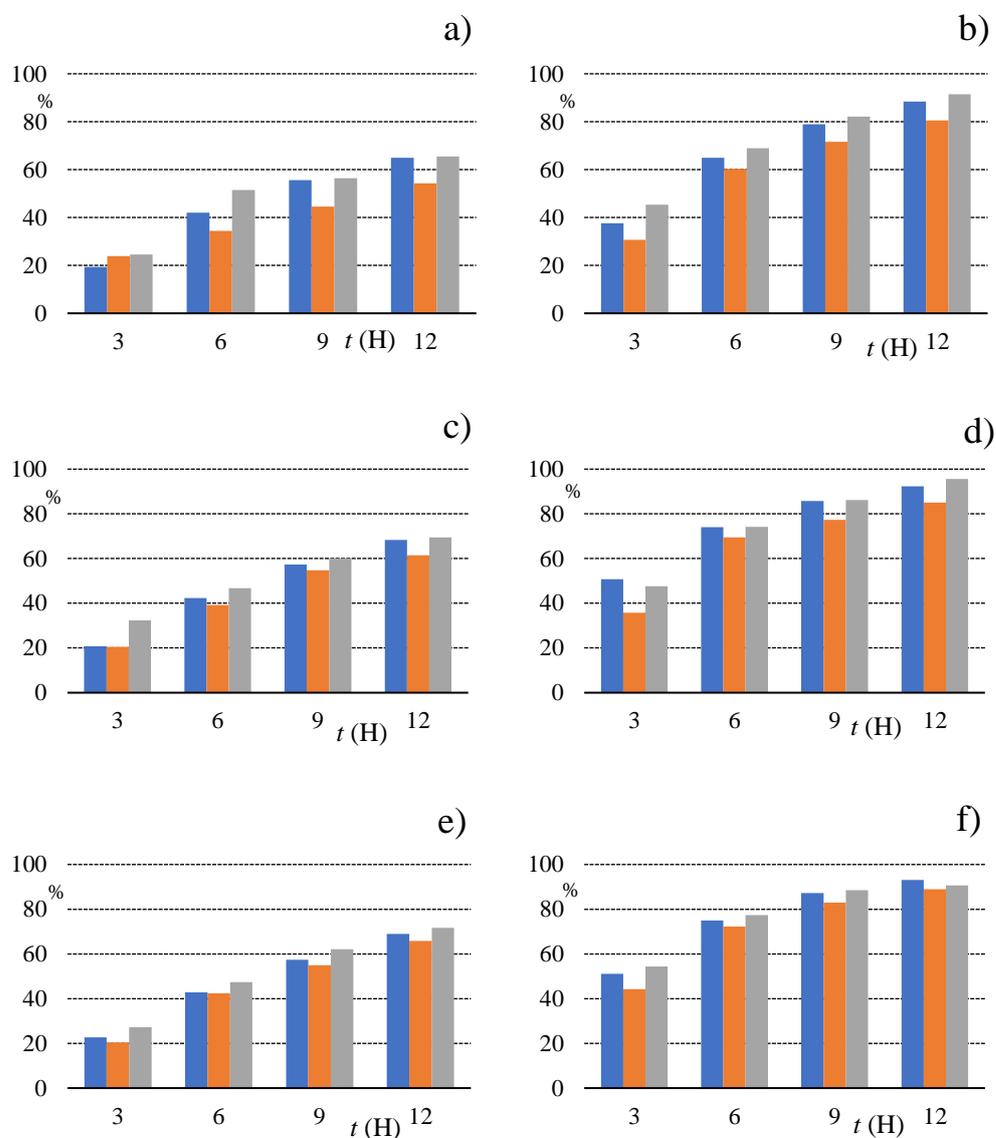
5.3.5 Ácido Málico

O ácido málico (Figura 14), segue o mesmo padrão de comportamento dos outros ácidos apresentados até agora, com exceção do ácido ascórbico. A variedade *Cabernet Sauvignon*, para a temperatura de 353, 15 K apresentou a menor degradação, porém uma degradação superior aos outros ácidos apresentados até agora (54 %).

As variedades Bordô e Rebo exibiram degradações similares aos outros ácidos, cerca de 64 %. O aumento da concentração diferente dos outros experimentos, teve um acréscimo médio de apenas 5 %, para as variedades Bordô e Rebo, enquanto a *Cabernet Sauvignon* manteve a degradação em torno de 10 % como nos outros casos.

Ao submeter as amostras a 363,15 K, a variedade Rebo apresentou uma degradação maior na concentração de 0,05, aproximadamente 95,60 %, enquanto que as concentrações de 0,01 e 0,10 exibiram uma degradação de 91 %. A variedade *Cabernet Sauvignon*, apresentou a degradação máxima de 88,95 % enquanto que a Bordô apresentou um valor de 93,09 %, ambas na concentração de 0,10.

Figura 14 - Porcentagem de degradação das variedades de uva na presença de três concentrações de ácido málico a 353,15 K e 363,15 K



(■) Variedade Bordô; (■) Variedade Cabernet; (■) Variedade Rebo. a) Porcentagem de degradação a 353,15 K na concentração de 0,01 molal. b) Porcentagem de degradação a 363,15 K na concentração de 0,01 molal. c) Porcentagem de degradação a 353,15 K na concentração de 0,05 molal. d) Porcentagem de degradação a 363,15 K na concentração de 0,05 molal. e) Porcentagem de degradação a 353,15 K na concentração de 0,10 molal. f) Porcentagem de degradação a 363,15 K na concentração de 0,10 molal.

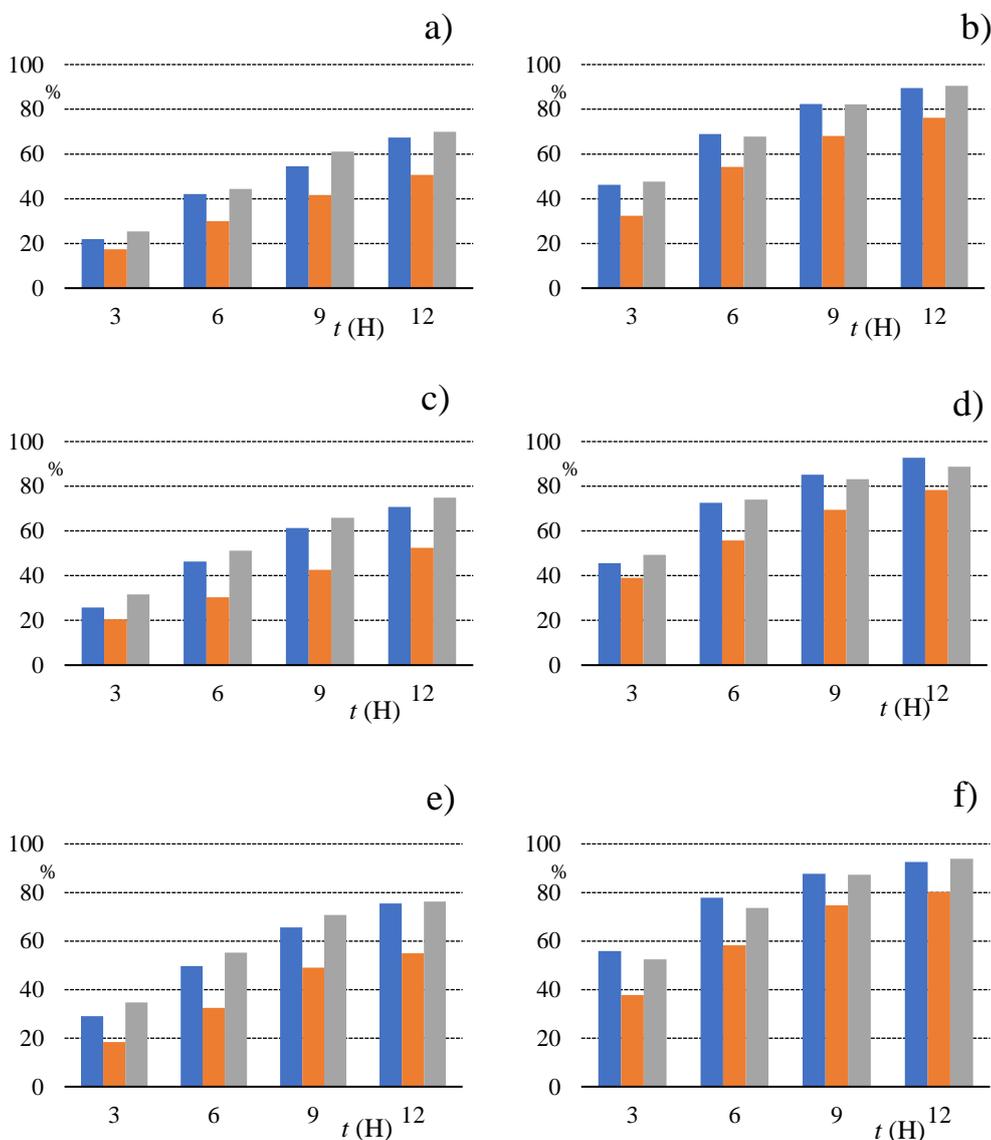
Elaborada pela autora, 2019.

5.3.6 Ácido Nicotínico

A Figura 15, apresenta a degradação após a adição do ácido nicotínico. A variedade Cabernet Sauvignon à 353,15 K, na concentração de 0,01 atinge 50,56 %, ao aumentar a concentração para 0,10 a degradação atinge 54,83 %. Na temperatura de 363,15 K, a degradação

no fim das 12 horas chega a 76,24 % na concentração de 0,01, ao aumentar a concentração do ácido a taxa entre as duas temperaturas é a mesma, 4 %.

Figura 15 - Porcentagem de degradação das variedades de uva na presença de três concentrações de ácido nicotínico a 353,15 K e 363,15 K



(■) Variedade Bordô; (■) Variedade Cabernet; (■) Variedade Rebo. a) Porcentagem de degradação a 353,15 K na concentração de 0,01 molal. b) Porcentagem de degradação a 363,15 K na concentração de 0,01 molal. c) Porcentagem de degradação a 353,15 K na concentração de 0,05 molal. d) Porcentagem de degradação a 363,15 K na concentração de 0,05 molal. e) Porcentagem de degradação a 353,15 K na concentração de 0,10 molal. f) Porcentagem de degradação a 363,15 K na concentração de 0,10 molal. Elaborada pela autora, 2019.

À 353, 15 K, a variedade Bordô atinge uma degradação de 68,04 % na concentração de 0,01, e 75,63 % na concentração 0,10. A variedade Rebo apresenta uma degradação de 70,45 % (0,01) máxima de 77,48 % (0,10). O mesmo desempenho é visto ao submeter as amostra a 363,15 K, embora o aumento entre as temperaturas seja de 17 % para a Bordô, 25,34 % para a

Cabernet *Sauvignon* e de 17,6 % para a Rebo, o aumento da degradação entre as concentrações foi o menor até o momento.

5.3.7 Ácido Succínico

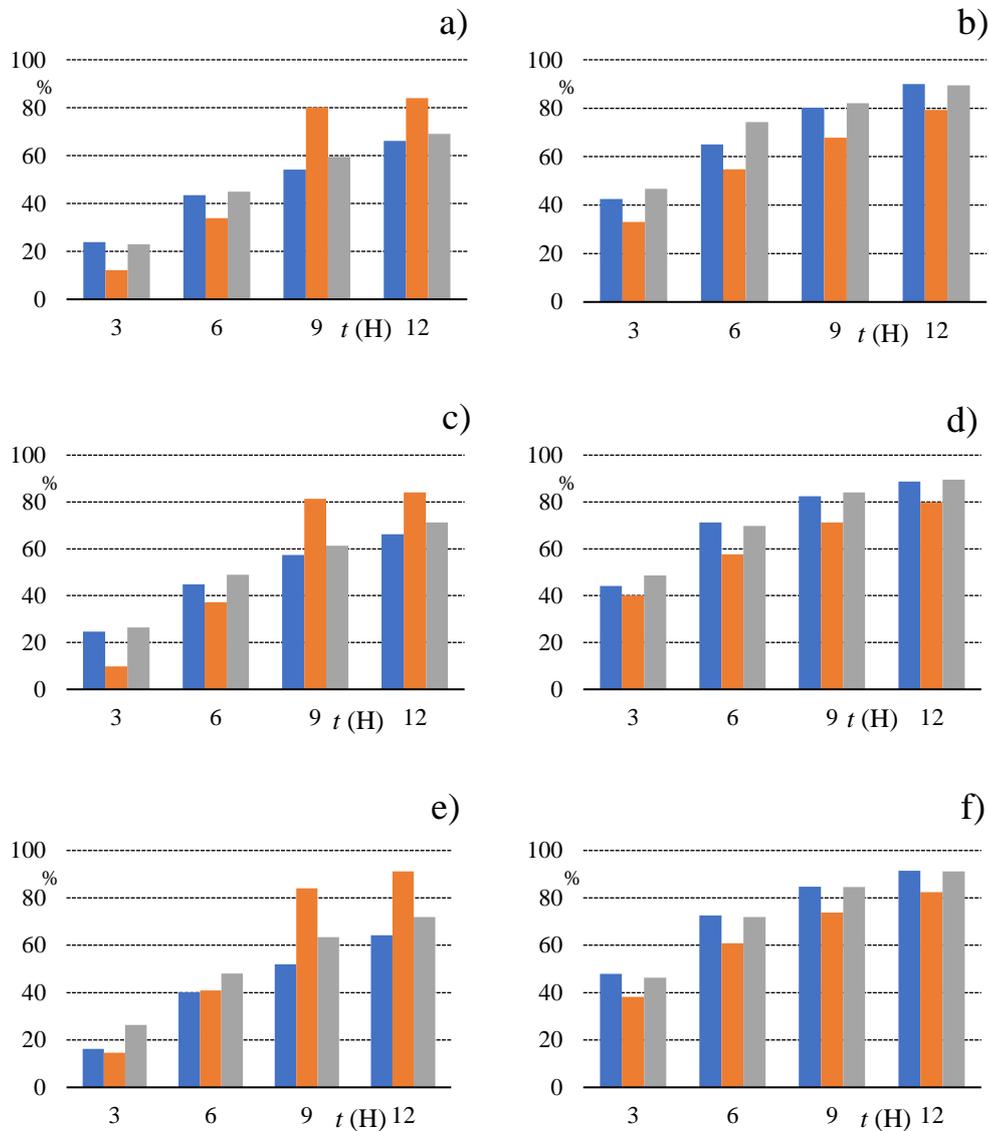
A Figura 16, mostra o efeito da presença do ácido succínico na temperatura de 353,15 K, as amostras da variedade Bordô e da Rebo diferente dos outros ácidos apresentaram uma degradação similar nas 3 concentrações, ficando com uma média de 65,54 % e 70,73 % respectivamente

O aumento conforme o aumento da concentração inicial para a concentração final foi de 2,84 % e de 4,17 %. Embora a degradação tenha sido acima de 50 % no período total de 12 horas, a porcentagem foi significativamente menor do que a dos ácidos descritos até o momento.

A variedade Cabernet, por outro lado chegou a uma degradação final de 91,15 % ficando superior à variedade Bordô (64,24 %) e a Rebo (71,93 %). A degradação linear com o aumento da concentração teve um aumento de 7 %. Ao submeter a amostra a temperatura de 363,15K, a conduta da variedade é diferente obtendo uma degradação final menor do que as outras duas variedades (82,41 %), e com a taxa de aumento de apenas 3,09 %.

No caso das variedades Bordô e Rebo, a degradação final atingiu cerca de 91,0 % com o aumento de acordo com a concentração de ácido de 1,67 % e de 2,05 % respectivamente.

Figura 16 - Porcentagem de degradação das variedades de uva na presença de três concentrações de ácido succínico a 353,15 K e 363,15 K.



(■) Variedade Bordô; (■) Variedade Cabernet; (■) Variedade Rebo. a) Porcentagem de degradação a 353,15 K na concentração de 0,01 molal. b) Porcentagem de degradação a 363,15 K na concentração de 0,01 molal. c) Porcentagem de degradação a 353,15 K na concentração de 0,05 molal. d) Porcentagem de degradação a 363,15 K na concentração de 0,05 molal. e) Porcentagem de degradação a 353,15 K na concentração de 0,10 molal. f) Porcentagem de degradação a 363,15 K na concentração de 0,10 molal.

Elaborada pela autora, 2019.

5.3.8 Ácido Tartárico

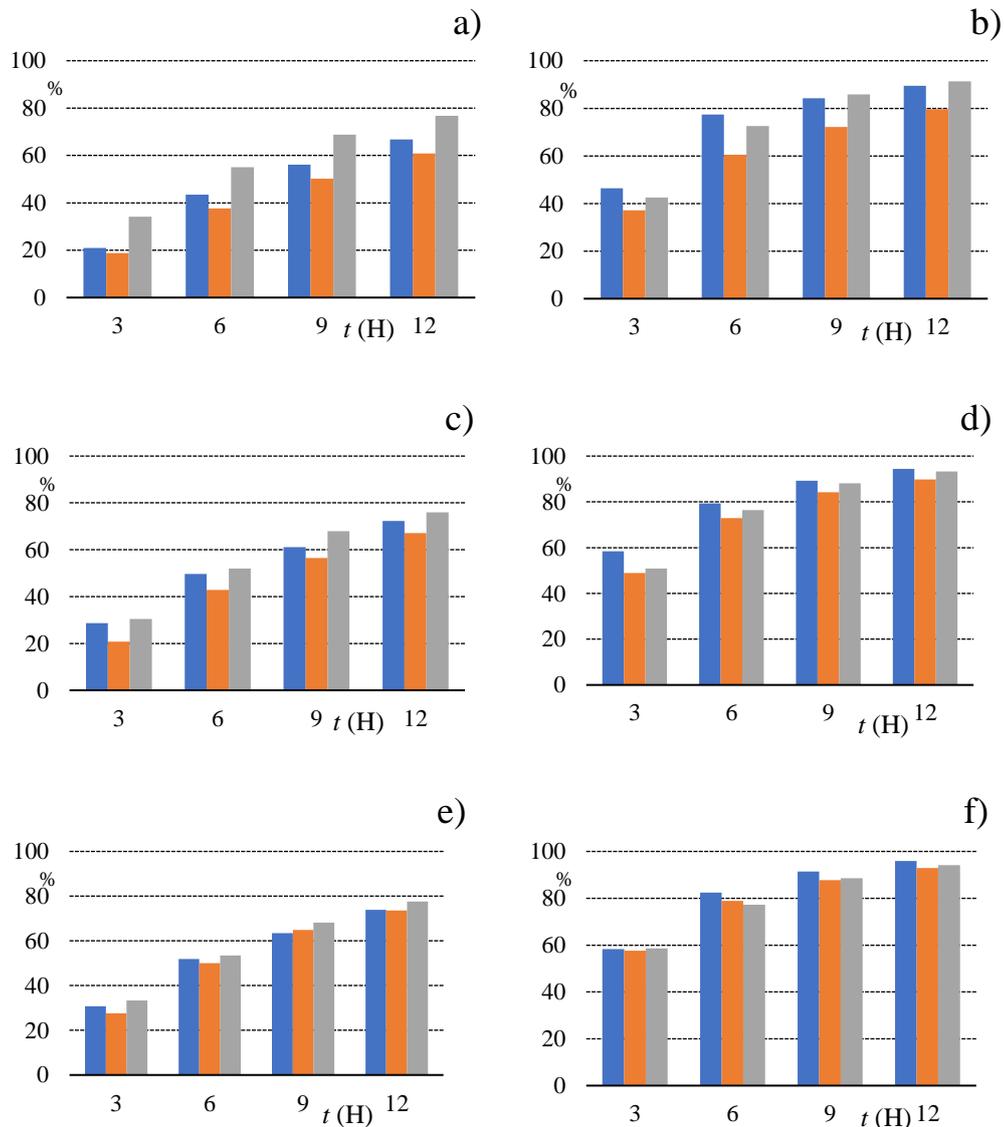
Ao adicionar o ácido tartárico (Figura 17), a variedade Bordô se destaca pois o aumento da degradação da concentração 0,05 a 0,10 de apenas 2,08 % sendo que da concentração inicial para a final esse aumento foi de 10,62 %. A variedade Rebo teve uma degradação entre as 3

concentrações usadas menor do que de todos os ácidos já apresentados (1,12 %), enquanto a variedade Cabernet teve um aumento de 21,14 %.

Ao submeter as amostras a 363,15 K, a degradação final maior pertence a variedade Bordô, no entanto a taxa de degradação entre uma temperatura e outra foi de 22,09 %, seguida da Cabernet com 19,3 % e da Rebo com apenas 16,7 %. Nessa temperatura, a variedade Cabernet atingiu a menor degradação (92,93 %), embora a taxa de degradação tenha sido de apenas 16,6 %.

De modo geral, para as variedades Bordô e Cabernet *Sauvignon*, o ácido que gerou a menor taxa de degradação foi o ácido adipico, nas duas temperaturas e nas três concentrações. A variedade Rebo a 353,15 K, não manifestou um comportamento padrão, na temperatura de 353,15 K o ácido málico exibiu a menor taxa de degradação. À 363,15 K, as concentrações de 0,01 e 0,10 apresentaram a menor taxa de degradação na presença do ácido adípico. A concentração de 0,05 exibiu a menor degradação na presença do ácido nicotínico.

Figura 17 - Porcentagem de degradação das variedades de uva na presença de três concentrações de ácido tartárico à 353,15 K e 363,15 K



(■) Variedade Bordô; (■) Variedade Cabernet; (■) Variedade Rebo. a) Porcentagem de degradação a 353,15 K na concentração de 0,01 molal. b) Porcentagem de degradação a 363,15 K na concentração de 0,01 molal. c) Porcentagem de degradação a 353,15 K na concentração de 0,05 molal. d) Porcentagem de degradação a 363,15 K na concentração de 0,05 molal. e) Porcentagem de degradação a 353,15 K na concentração de 0,10 molal. f) Porcentagem de degradação a 363,15 K na concentração de 0,10 molal.
Elaborada pela autora, 2019.

5.4 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO

O conhecimento dos parâmetros relacionados a cinética da degradação, incluindo a ordem de reação, taxa de degradação, a energia de ativação, são imprescindíveis para prever o comportamento durante o processamento térmico e o armazenamento, como a perda dos nutrientes, ou melhorias no processo, por exemplo (PATRAS *et al.*, 2010).

5.4.1 Tempo de meia vida

A Tabela 5, apresenta os valores gerados para o tempo de meia vida, diferentes para cada variedade, ácido e concentração utilizada.

Tabela 5 – Tempo de meia vida ($t^{1/2}$) em função das temperatura para as diferentes variedades de uva na ausência e presença dos ácidos orgânicos nas três concentrações

		Bordô		Cabernet Sauvignon		Rebo	
		353,15 K	363,15 K	353,15 K	363,15 K	353,15 K	363,15 K
Branco		8,53	4,13	13,33	6,65	6,79	4,08
Ácido Adípico	0,01	9,07	4,15	12,38	6,13	6,93	4,28
	0,05	8,94	3,83	13,48	5,59	6,59	3,66
	0,1	8,46	3,73	14,47	5,26	6,42	3,51
Ácido Ascórbico	0,01	2,52	1,49	5,62	3,53	3,96	1,94
	0,05	1,73	1,32	3,30	3,09	2,25	0,81
	0,1	1,13	0,66	2,31	1,43	1,59	0,71
Ácido Cítrico	0,01	7,74	3,46	6,67	4,11	7,44	3,63
	0,05	6,41	2,88	7,16	2,97	6,68	2,79
	0,1	6,24	2,70	6,32	3,31	5,59	2,56
Ácido Málico	0,01	7,87	3,94	8,56	4,97	6,53	3,47
	0,05	7,34	3,19	7,85	3,49	5,77	3,95
	0,1	7,23	3,07	8,05	3,61	5,53	2,27
Ácido Nicotínico	0,01	7,26	3,64	11,18	5,61	6,85	3,57
	0,05	6,70	3,22	10,50	5,28	5,90	2,71
	0,1	5,92	3,04	10,07	4,11	4,43	3,00
Ácido Succínico	0,01	7,72	3,73	8,97	5,34	7,00	2,91
	0,05	7,44	3,66	8,32	5,04	6,58	3,54
	0,1	7,30	3,33	8,10	4,68	6,42	3,37
Ácido Tartárico	0,01	7,57	3,44	8,81	4,98	5,50	3,32
	0,05	6,45	2,80	7,35	3,47	5,69	3,00
	0,1	6,12	2,55	6,13	2,99	5,50	2,87

Elaborado pela autora, 2019.

Os valores encontrados foram coerentes com a taxa de degradação de cada variedade utilizada, ou seja, a variedade *Cabernet Sauvignon* apresenta uma maior resistência a degradação em comparação com as outras duas variedades estudadas.

A definição do tempo de meia vida, remete ao tempo que a concentração do composto irá demorar para chegar a metade da sua concentração inicial, o comportamento frequente encontrado foi que ao aumentar a concentração dos ácidos o tempo de meia vida diminui.

As variedades *Bordô* e *Cabernet Sauvignon*, apresentaram o maior tempo para a degradação na presença do ácido adípico, nas concentrações 0,01 e 0,10 respectivamente. A

variedade Rebo por outro lado, se comportou melhor na presença do ácido cítrico na concentração de 0,01. O ácido ascórbico, comumente utilizado nas indústrias como conservante, apresentou o menor tempo de meia vida, intensificando o fato de que influencia negativamente na taxa de degradação, devido a condensação sofrida pela molécula na sua presença.

Ao analisar o fator temperatura, Hillmann *et al.* (2011), analisaram o suco de uva oriundo da variedade Bordô sob diferentes concentrações de sólidos solúveis, encontraram valores similares ao desse estudo e a mesma relação com o tempo de meia vida diminuindo pela metade a cada aumento de 10 K.

5.4.2 Energia de Ativação

Definida como a energia mínima para que a reação ocorra, Heldman (2011), reportou que a energia de mínima necessária para a reação da degradação das antocianinas fica entre 35 e 125 $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. É possível ver na Tabela 6 que todos os valores estão dentro dessa faixa.

A variedade Bordô apresentou uma energia de ativação similar para todos os ácidos testados, exceto para o ascórbico, que teve os menores valores 55,51, 28,89 e 59,32 $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ nas concentrações de 0,01, 0,05, e 0,10 respectivamente. A variedade Cabernet não teve um comportamento padrão, embora todos os ácidos tenham ficado dentro da faixa estabelecida por Heldman (2011).

A variedade Rebo, apresenta os menores valores de energia de ativação na presença do ácido málico, ao invés do ácido ascórbico. A concentração com menor valor é de 0,05 (40,44 $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), seguida da concentração 0,01 (49,59 $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e por último 0,10 com um valor de 52,83 $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tabela 6 - Energia de ativação (E_a) encontrada para as variedades de uvas testadas na presença e ausência dos ácidos orgânicos

		Bordô	Cabernet Sauvignon	Rebo
Branco		77,39	74,21	54,17
Ácido Adípico	0,01	83,38	74,85	51,31
	0,05	90,44	87,92	62,85
	0,1	87,23	93,81	64,46
Ácido Ascórbico	0,01	55,51	49,60	76,13
	0,05	58,89	57,17	96,38
	0,1	59,32	51,05	86,12
Ácido Cítrico	0,01	85,82	83,26	76,34
	0,05	87,43	93,98	92,87
	0,1	89,17	68,83	83,21
Ácido Málico	0,01	73,84	57,89	49,59
	0,05	88,80	86,31	40,44
	0,1	91,51	85,46	52,83
Ácido Nicotínico	0,01	78,83	73,47	69,44
	0,05	71,04	73,26	82,87
	0,1	78,10	95,50	41,51
Ácido Succínico	0,01	77,58	86,16	94,30
	0,05	75,55	53,44	65,87
	0,1	97,41	74,82	68,07
Ácido Tartárico	0,01	84,11	60,88	53,99
	0,05	88,83	79,95	68,19
	0,1	93,15	76,65	69,50

Elaborado pela autora, 2019.

5.4.3 Entalpia

A entalpia representa uma função de estado que reflete a quantidade de energia presente dentro de um sistema. Na Tabela 7, a variedade *Cabernet Sauvignon* apresenta os valores mais altos na presença do ácido cítrico na concentração de 0,01, chegando a $230,25 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $233,23 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para 353,15 K e 363,15 K respectivamente. Em segundo lugar, a variedade Rebo atinge o maior valor na presença do ácido málico, atingindo $109,89 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $109,81 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 353,15 K e 363,15 K respectivamente. A variedade Bordô, atinge o valor máximo de $94,48 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 353,15 K, e $94,39 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 363,15 K.

Os valores positivos encontrados revelam uma relação entre a energia de ativação e os reagentes. Esse valor gerado é a energia que deve ser superada pelas moléculas, para o estado de transição da reação (VIKRAM; RAMESH; PRAPULHA, 2005).

A Tabela 7, nos permite visualizar que ao aumentar a temperatura, o valor da entalpia diminui, reforçando que as moléculas vão precisar de uma menor quantidade de energia para realizar as reações necessárias de formação de um novo composto (MERCALI *et al.*, 2015).

Tabela 7 - Valores de entalpia (ΔH^\ddagger) encontrados para as variedades de uva na presença e ausência dos ácidos orgânicos

		Bordô		Cabernet Sauvignon		Rebo	
		353,15 K	363,15 K	353,15 K	363,15 K	353,15 K	363,15 K
Branco		74,45	73,29	71,28	71,19	51,24	51,15
Ácido Adípico	0,01	80,44	80,36	71,83	74,85	48,37	48,29
	0,05	87,50	87,42	104,90	107,92	59,92	59,83
	0,1	84,29	84,21	90,79	93,80	61,52	61,44
Ácido Ascórbico	0,01	52,58	52,49	46,58	49,57	73,20	73,12
	0,05	25,95	25,87	4,15	7,16	103,44	103,36
	0,1	56,38	56,30	48,03	51,04	83,19	83,10
Ácido Cítrico	0,01	82,89	82,81	230,25	233,23	73,40	73,32
	0,05	84,09	84,23	90,96	93,98	89,93	89,85
	0,1	86,23	86,15	65,81	68,81	80,28	80,19
Ácido Málico	0,01	70,91	70,83	54,87	57,85	46,65	46,57
	0,05	85,86	85,78	83,29	86,31	37,51	37,42
	0,1	88,58	88,49	82,44	85,44	109,89	109,81
Ácido Nicotínico	0,01	75,90	75,81	70,45	73,45	66,50	66,42
	0,05	68,11	68,03	70,24	73,25	79,94	79,85
	0,1	75,16	75,08	92,48	95,48	38,58	38,49
Ácido Succínico	0,01	74,65	74,56	83,14	86,12	91,37	91,29
	0,05	72,62	72,53	50,42	53,43	62,93	62,85
	0,1	94,48	94,39	121,81	124,81	65,13	65,05
Ácido Tartárico	0,01	81,18	81,09	57,86	60,84	51,05	50,97
	0,05	85,89	85,81	76,93	79,95	65,257	65,17
	0,1	90,21	90,13	73,63	76,69	66,56	66,48

Elaborado pela autora, 2019.

5.4.4 Energia de Gibbs

A energia de Gibbs, é um critério fundamental para indicar a espontaneidade da reação química (HOU, 2003). A Tabela 8, exhibe os valores encontrados para esta energia, sendo eles todos positivos. Valores positivos indicam um processo não espontâneo, já valores negativos, por outro lado designam um processo espontâneo (TELIS *et al.*, 2000).

Outros estudos termodinâmicos e cinéticos da degradação das antocianinas de diferentes matérias primas em condições variadas, como blueberry, amora preta (*Morus Alba L.*), batata yacon (*Smallanthus Sonchifollius*), também encontraram valores positivos indicando uma

reação não espontânea de degradação, necessitando de uma pequena entrada de energia para que aconteçam e, armazenando uma parte dessa energia nos produtos dessa reação (MARTYNENKO; CHEN, 2016; ZHOU *et al.*, 2017; LAGO; LOREÑA, 2017).

Dentre todas as condições testadas, o ácido ascórbico gerou os menores valores de energia. A variedade Cabernet Sauvignon, na temperatura de 363,15 K apresentou um valor de 124,26 KJ·mol⁻¹.

Tabela 8 – Valores de energia de Gibbs (ΔG^\ddagger) encontrados para as variedades na presença e ausência dos ácidos orgânicos

		Bordô		Cabernet Sauvignon		Rebo	
		353,15 K	363,15 K	353,15 K	363,15 K	353,15 K	363,15 K
Branco		121,49	122,82	122,80	124,26	120,82	122,79
Ácido Adípico	0,01	121,67	122,84	122,59	124,02	120,88	122,94
	0,05	121,63	122,60	122,84	123,74	120,74	122,46
	0,1	121,47	122,52	123,04	123,56	120,66	122,34
Ácido Ascórbico	0,01	117,91	119,76	120,27	122,35	119,24	120,54
	0,05	116,82	119,39	118,70	121,95	117,59	117,99
	0,1	115,55	117,23	117,65	119,62	116,57	117,51
Ácido Cítrico	0,01	121,21	122,29	125,77	122,82	121,09	122,44
	0,05	120,65	124,15	120,98	121,83	120,77	121,65
	0,1	120,57	121,55	120,61	122,16	120,25	121,39
Ácido Málico	0,01	121,26	122,68	121,50	123,39	120,22	122,31
	0,05	121,05	122,05	121,25	122,32	120,35	122,69
	0,1	121,01	121,93	121,32	122,42	120,71	121,02
Ácido Nicotínico	0,01	121,16	122,45	122,29	123,75	120,85	122,39
	0,05	120,78	122,08	122,10	123,57	120,41	121,56
	0,1	120,42	121,90	121,98	122,82	119,57	121,87
Ácido Succínico	0,01	121,20	122,52	122,49	123,60	120,93	121,77
	0,05	121,09	122,47	121,42	123,43	120,73	122,37
	0,1	121,41	122,18	123,17	123,21	120,66	122,21
Ácido Tartárico	0,01	121,14	122,27	121,59	123,39	120,21	122,17
	0,05	120,67	121,66	121,06	122,30	120,31	121,87
	0,1	120,51	121,37	120,52	121,85	120,20	121,72

Elaborado pela autora, 2019.

5.4.5 Entropia

A Tabela 9, apresenta valores negativos da entropia para todas as condições testadas. Valores negativos também foram encontrados em outros estudos, para diferentes condições de extração, todos utilizando temperaturas acima de 70 °C: uvas da variedade Juçara e Bordô

(PERON; FRAGA; ANTELO, 2017), batata roxa (QIU *et al.*, 2018), amora – preta (ZHOU, *et al.*, 2017), blueberry (MARTYNENKO; CHEN, 2016).

A Entropia caracteriza, ou define, o grau de ordem ou desordem existentes no sistema, associada com a atração ou repulsão das forças desse sistema e ao arranjo espacial das moléculas (MCMINN *et al.*, 2005). Para Labuza (1980), valores negativos sugerem que as moléculas no estado de transição são mais organizadas do que aquelas no início da reação e, portanto, a formação do complexo ativado está associada à diminuição da entropia.

Tabela 9 - Valores de variação da entropia (ΔE^\ddagger) encontrados para as variedades de uvas na presença e ausência dos ácidos orgânicos

		Bordô		Cabernet Sauvignon		Rebo	
		353,15 K	363,15 K	353,15 K	363,15 K	353,15 K	363,15 K
Branco		-47,04	-48,53	-51,53	-53,07	-69,59	-71,64
Ácido Adípico	0,01	-41,23	-42,48	-47,73	-49,17	-72,51	-74,65
	0,05	-34,13	-35,18	-14,92	-15,82	-60,82	-62,63
	0,1	-37,18	-38,31	-29,25	-29,76	-59,14	-60,89
Ácido Ascórbico	0,01	-65,33	-67,26	-70,70	-72,78	-46,04	-47,43
	0,05	-90,86	-93,52	-111,54	-114,78	-14,14	-14,63
	0,1	-59,17	-60,93	-66,62	-68,59	-33,38	-34,41
Ácido Cítrico	0,01	-38,32	-39,49	-107,45	-110,41	-47,69	-49,12
	0,05	-123,59	-127,17	-27,00	-27,85	-30,84	-31,80
	0,1	-34,34	-35,40	-51,80	-53,35	-39,98	-41,19
Ácido Málico	0,01	-50,35	-51,86	-63,65	-65,54	-73,57	-75,73
	0,05	-35,19	-36,27	-34,94	-36,01	-82,84	-85,27
	0,1	-32,43	-33,44	-35,88	-36,98	-108,17	-112,07
Ácido Nicotínico	0,01	-45,27	-46,63	-48,85	-50,31	-54,34	-55,97
	0,05	-52,67	-54,05	-48,85	-50,32	-40,48	-41,71
	0,1	-45,26	-46,82	-26,49	-27,33	-80,99	-83,37
Ácido Succínico	0,01	-46,55	-47,96	-36,36	-37,48	-29,56	-30,48
	0,05	-48,47	-49,93	-67,99	-69,99	-57,79	-59,51
	0,1	-26,93	-27,79	-21,64	-21,60	-55,53	-57,16
Ácido Tartárico	0,01	-39,96	-41,18	-60,74	-62,55	-69,15	-71,19
	0,05	-34,78	-35,85	-41,11	-42,36	-55,05	-56,70
	0,1	-30,30	-31,24	-43,89	-45,21	-53,64	-55,24

Elaborado pela autora, 2019.

6 CONCLUSÕES

Os estudos realizados para identificar a influencia dos ácidos orgânicos, utilizados na industria como aditivos alimentares, são de ampla importância para aspirar as possíveis degradações de compostos benéficos para a saúde humana, presentes nesse meio. O conhecimento dos padrões cinéticos e termodinâmicos dessas reações é primordial para o entendimento e aprimoração dos processos de industrialização desses compostos.

Os dados obtidos, de natureza inédita, foram determinados por um método que mostrou-se satisfatório. A determinação da quantidade de antocianinas monoméricas totais, pelo pH diferencial é um método rápido e eficiente. No entanto, as quantidades encontradas podem sofrer variações devido as alterações de clima, enxertos e variedades utilizadas.

A degradação das antocianinas é dependente de inúmeros fatores, porém a temperatura possui uma dependencia direta e negativa na concentração de AMT, nessas condições. Esse mecanismo, é uma reação endotérmica que com o aumento da temperatura, faz com que o anel heterocíclico da pseudo base se quebre formando a chalcona (incolor).

As variedades finas, Cabernet Sauvignon e Rebo, apresentaram uma resistência maior a degradação devido as antocianinas presentes nas *Vitis Vinifera* serem monoglicosídeos, ou seja mais estáveis que as diglicosídeos (*Vitis Labrusca*).

Todos os ácidos testados (adípico, ascórbico, cítrico, málico, nicotínico, succínico e tartárico), reagiram negativamente com as antocianinas diminuindo a quantidade presente na amostra, em todas as concentrações testadas (0,01, 0,05 e 0,10).

O ácido adípico, obteve as menores taxas de degradação. O ácido ascórbico, aditivo mais comumente utilizado, nas duas temperaturas testadas, chegou a degradações próximas a 100% para todas as variedades nas três concentrações estudadas, devido a sua reação de condensação com a molécula da antocianina.

Os parâmetros termodinâmicos encontrados, indicaram uma reação não espontânea, endotérmica, com altos valores de entalpia positiva, a energia de Gibbs positiva e a entropia negativa.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, S. *et al.* Ascorbic acid: Microencapsulation Techniques and Trends – A review. **Food Reviews International**. v. 28, p. 343 - 374, 2012.
- ALKEMA, S.; SEAGER, S.L. The chemical pigments of plants. **Journal of Chemical Education**, v. 3, p. 183, 1983.
- AMMOR, S. *et al.* Antibacterial activity of lactic acid bacteria against spoilage and pathogenic bacteria isolated from the same meat small-scale facility: 1-screening and characterization of the antibacterial compounds. **Food Control**, v. 17, p. 454 - 461, 2006.
- ANANGA, A. *et al.* Production of anthocyanins in grape cell cultures: A potential source of raw material for pharmaceutical, food, and cosmetic industries. **InTech**. 2013.
- ANDLAUER, W.; FÜRST, P. Nutraceuticals: a piece of history, present status and outlook. **Food Research International**, v. 35, p. 171 - 176, 2002.
- BARNABÉ, D.; VENTURINI-FILHO, W.G.; BOLINI, H.M.A. Quantitative Descriptive Analysis of Wines Produced from Niágara Rosada and Bordô Grapes. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 10, p. 122 - 129. 2007.
- BECKER, J.; WITTMANN, C. Advanced biotechnology: metabolically engineered cells for the bio-based production of chemicals and fuels, materials, and health-care products. **Angewandte chemie international edition**. v. 54. p. 3328 - 3350. 2015.
- BETTONI, J.C. *et al.* Qualidade físico-química, extração e exportação de nutrientes da cultivar cabernet *sauvignon* sobre dois porta-enxertos. **Ignis**. v. 2, n. 1, p. 41 - 53, 2013.
- BIESALSKI, H.K. *et al.* Bioactive compounds: Definition and assessment of activity. **Nutrition**. v. 25. p. 1202 - 1205. 2009.
- BOAS, A.C.V. **Caracterização físico-química, atividade antioxidante e perfil de compostos fenólicos em vinhos de inverno produzidos e comercializados no sul de Minas Gerais**. 2017. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) Universidade Federal de Lavras, Lavras.
- BORDENAVE, N.; HAMAKER, B.R.; FERRUZZI, M.G. Nature and consequences of non-covalent interactions between flavonoids and macronutrients in food. **Food Function**, v. 5, p. 18 - 34, 2014.
- 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, p. 67 - 87, 2001.
- BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Delegacia Federal da Agricultura do Estado do Rio Grande do Sul. **Cadastro vitícola do Rio Grande do Sul**. 1996.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Atenção à Saúde. Coordenação-Geral da Política de Alimentação e Nutrição. **Guia alimentar para a população brasileira: promovendo a alimentação saudável**. Brasília: Ministério da Saúde. 2008.

- BRASIL. **Portaria nº 540, de 27 de outubro de 1997**. Regulamento Técnico: Aditivos Alimentares – definições, classificação e emprego. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/aditivos-alimentares-ecoadjuvantes>. Acesso em: 04 mai. 2019.
- BRIDLE, P.; TIMBERLAKE, C.F. Anthocyanins as natural food colours – selected aspects. **Food chemistry**, v. 58, p. 103 - 109, 1997.
- BRIGHENTI, A.F. *et al.* Desempenho vitivinícola da Cabernet *Sauvignon* sobre diferentes porta-enxertos em região de altitude de Santa Catarina. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 33, p. 96 - 102, 2011.
- BROUILLARD, R. Chemical structure of anthocyanins: Anthocyanins as food colors. **New York: Academic Press**, v. 4, p. 40, 1982.
- CALÒ, A. *et al.* Relationship between environmental factors and the dynamics of growth of the grapevine. **Acta Horticulturae**, v. 427, p. 217 - 231, 2001.
- CASSIDY, A. Berry anthocyanin intake and cardiovascular health. **Molecular Aspects of Medicine**, v. 61, p. 76 - 82. 2018.
- CASTAÑEDA-OVANDO, A. *et al.* Chemical studies of anthocyanins: a review. **Food Chemistry**, v. 113, p. 859 - 871, 2009.
- CHUNG, C. *et al.* Stabilization of natural colors and nutraceuticals: Inhibition of anthocyanin degradation in model beverages using polyphenols. **Food Chemistry**, v. 212, p. 596 - 603, 2016.
- CRUZ, A. P. **Avaliação do efeito da extração e da microfiltração do açaí sobre sua composição e atividade antioxidante**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- DANGLES O., *et al.* Kinetic and thermodynamic control of flavylum hydration in the pelargonidin-cinnamic acid complexation. Origin of the extraordinary flower color diversity of *Pharbitis nil*. **Journal American Chemical Society**, v. 115, p. 3125 - 3132, 1993.
- DANGLES, O.; SAITO, N.; BROUILLARD, R. Anthocyanin intramolecular copigment effect. **Phytochemistry**, v. 34, p. 119 - 124, 1993.
- DEMAIN A.L. Microbial technology. **Trends in Biotechnology**, v. 18, p. 26 - 31, 2000.
- DRUNKLER, D.A.; FALCÃO, D.L.; BORDIGNON-LUIZ, M.P. Influência dos ácidos tânico e gálico na estabilidade de betacianinas do extrato bruto de beterraba (*Beta vulgaris L.*). **Alimentos e Nutrição**, v. 15, p. 35 - 41, 2015.
- DIRBY, M. *et al.* Light and heat sensitivity of red cabbage extract in soft drink model systems. **Food Chemistry**, v. 72, p.431 - 437, 2001.
- FALCÃO, L.D. *et al.* Copigmentação intra e intermolecular de antocianinas: uma revisão. **Boletim CEPPA**, Curitiba, v. 21, p.351 - 366, 2003.

FARR, J.E.; GIUSTI, M.M. Investigating the interaction of ascorbic acid with anthocyanins and pyranoanthocyanins. **Molecules**, v. 23, p. 744 - 757, 2018.

FENNEMA, O.R. **Química de los alimentos**. 4.ed. São Paulo: ARTMED. 2008.

FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J. A. *et al.* Dependence between colour and individual anthocyanin content in ripening grapes. **Food Research International**, v. 31, p. 667 - 672, 1998.

FONTANA, A.R.; ANTONIOLLI, A.; BOTTINI, R. Grape pomace as a sustainable source of bioactive compounds: Extraction, characterization and biotechnological applications of phenolics. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 68, p. 8987 - 9003, 2013.

FRANCIS, F.J.; MARKAKIS, P.C. Corantes alimentares: antocianinas. **Revisões Críticas em Ciência e Nutrição Alimentar**, v. 28, p. 273 - 314, 1989.

GONÇALVES, E.M. **Thermodynamic studies of nicotinic acid**. Doutorado em Físico-Química – Universidade de Lisboa, Lisboa, 2011.

GONNET, J.F. Colour effects of co-pigmentation of anthocyanins revisited-1. A colorimetric definition using the CIELAB scale. **Food Chemistry**, v. 63, p. 409 - 415, 1998.

GIUSTI, M.; WROLSTAD, R.E. Characterization and measurement of Anthocyanins by UV visible spectroscopy. **Current Protocols in Food Analytical Chemistry**, New York, aug. 2001. Disponível em: <https://currentprotocols.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/0471142913.faf0102s00>.

HARBORNE, J.B. Plant polyphenols: structure of acylated anthocyanins. **Phytochemistry**, v.3, p.151 - 160, 1964.

HERNANDEZ-HERRERO, J.A.; FRUTOS, M.J. Influence of rutin and ascorbic acid in colour, plum anthocyanins and antioxidant capacity stability in model juices. **Food Chemistry**, v. 173, p. 495 - 500, 2015.

HILLMAN, M.C.R.; BURIN, V.M.; BORDIGNON-LUIZ, M.T. Thermal degradation kinetics of anthocyanins in grape juice and concentrate. **Food Science & Technology**, v. 46, p. 1997 - 2000, 2011.

HELDMAN, D.R. Food preservation process design. **Advances in Food Process engineering Research and Applications**, v. 2, p. 489 - 497, 2011.

HOU, D.X. Potential mechanism of cancer chemoprevention by anthocyanin. **Current Molecular Medicine**, v. 3, p. 149 - 159, 2003.

HUBER, L.S.; RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Flavonóis e flavonas: fontes brasileiras e fatores que influenciam a composição em alimentos. **Alimentos e Nutrição**, v. 19, p. 97 - 108, 2008.

JACKMAN, R. L.; SMITH, J. L. Anthocyanins and betalains. **Natural Food Colorants**, v. 51, p. 245 - 309. 1996.

- KARAASLAN, M. *et al.* Drying kinetics and thermal degradation of phenolic compounds and anthocyanins in pomegranate arils dried under vacuum conditions. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 49, p. 595 - 605, 2014.
- KATO, C.G.; TONHI, C.D.; CLEMENTE, E. Anthocyanins in grapes (*Vitis vinifera* L.) grown in conventional systems. **Revista Brasileira de Tecnologia Industrial**, v. 6, p. 809 - 812, 2012.
- KATZ, B.; WILLIAMS, L.A. Cleaning up processed foods. **Food Technology**, v. 21, p. 33 - 37, 2011.
- KAUR, C.; KAPOOR, H.C. Antioxidants in fruits and vegetables – the millennium's health. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 29, p. 703 - 725, 2001.
- KELEBEK, H. *et al.* Influence different maceration times on the anthocyanins composition of wines made from *Vitis vinifera* L. cvs. Bogazkere and küzgözü. **Journal of Food Engineering**. v. 77, p. 1012 - 1017, 2006.
- KIRCA, A., CEMEROGLU, B. Degradation kinetics of anthocyanins in blood Orange juice and concentrate. **Food Chemistry**, v. 81, p. 583 - 587, 2003.
- KIRCA, A.; ÖZKAN, M.; CEMEROGLU, B. Effects of temperature, solids content and pH on the stability of black carrot anthocyanins. **Food Chemistry**, v. 101, p. 212 - 218, 2007.
- KLEINER, S. M. The physician and sportsmedicine. **Nutricion adviser**, v. 24, p. 120 – 124, 1996.
- KORZUCHOWSKA, A.; WILSKA J.J. Anthocyanins and chlorogenic acid copigmentation: influence on the colour of strawberry and chokeberry juices. **Lembesm Unters Forsch**, v. 203, p. 38 - 42, 1996.
- LABUZA, T.P. Moisture sorption: practical aspects of isotherm measurement and use. **Journal of Food Engineering**, v. 47, p. 225 - 231, 1984.
- LAGO, C.C.; NOREÑA, C.P.Z. Thermodynamic and kinetic study of phenolics degradation and color of yacon (*Smallanthus sonchifolius*) microparticles under accelerated storage conditions. **Food Science Technology**, v. 54, p. 4197 - 4204, 2017.
- LAGO-VANZELA, E.S. *et al.* Phenolic Composition of the edible parts (Flesh and Skin of Bordô grape (*Vitis Labrusca*) Using HPLC-DAD-ESI-MS. **Journal of Agricultural and food chemistry**, v. 59, p. 13136 - 13146, 2011.
- LAMBERT, J.L., *et al.* As principais evoluções dos comportamentos alimentares: o caso da França. **Revista de Nutrição**, v. 18, p. 577 - 591, 2005.
- LIU, Y.X., *et al.* Effect of the prefermentative addition of five enological tannins on anthocyanins and color in red wines. **Journal of Food Science**, v. 78, p. 25 - 30, 2013.
- LOPES, T.J., *et al.* Antocianinas: Uma breve revisão das características estruturais e da estabilidade. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 13, p. 291 - 297, 2007.

LÒPEZ-ALARCÓNA, C.; DENICOLA, A. Evaluation of the antioxidante capacity of natural products: a review on chemical and cellular assays. **Analytica Chimica Acta**, v. 763, p. 1 - 10, 2013.

LUCIANO, R. V. *et al.* Condições meteorológicas e tipo de solo na composição da uva 'Cabernet Sauvignon'. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v. 48, p. 97 - 104, 2006.

MALINOVSKI, L.I. **Comportamento viti-enológico da videira (*Vitis vinifera* L.) de variedades autóctones italianas na região dos Campos de Palmas em Água Doce – SC – Brasil.** 2013. Tese (Doutorado em Biologia) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MARTYNENKO, A., CHEN, Y. Degradation kinetics of total anthocyanins and formation of polymeric color in blueberry hydrothermodynamic (HTD) processing. **Journal of Food Engineering**, v. 171, p. 44 - 51. 2016.

MATTIVU, F., *et al.* Differences in the amount and structure of extractable skin and seed tannins amongst red grape varieties. **Australian Journal of Grape and Wine Research**, v. 15, p. 27 - 35, 2009.

MAXCHEIX, J.J.; FLEURIET, A.; BILLOT, J. The main phenolics of fruits. **European Food Research and Tachnology**, v. 154, p. 1 - 98, 1990.

MAZZA, G.; MINIATI, E. Anthocyanins in Fruits. European. **Critical Reviews Food Science and Nutrition**, v. 26, p. 149 - 159, 1993.

MAZZA, G. Anthocyanins in grapes and grape products. **Critical Reviews Food Science and Nutrition**, v. 35, p. 341 - 371. 1995.

MCKINLAY, J.B.; VIEILLE, C.; ZEIKUS, J. G. Perspectivas para uma indústria de succinato de base biológica. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 76, p. 727 - 740, 2007.

SOCACIU, C. **Food colorants chemical and functional properties.** CRC PRESS: Florida. 2007.

MERCALI, G.D. *et al.* Degradation kinetics of anthocyanins in acerola pulp: Comparison between ohmic and conventional heat treatment. **Food Chemistry**, v. 136, p. 853 - 857, 2013.

MCMINN, W.A.M., AL-MUHTASEB, A.H., MAGEE, T.R.A. Enthalpy, entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. **Food Research International**, v. 38, p. 505 - 510, 2005.

MOLONEY, M. *et al.* Red cabbage anthocyanins: The influence of d-glucose acylation by hydroxycinnamic acids on their structural transformations in acids to mildly alkaline conditions and on the resulting color. **Dyes and Pigments**, v. 158, p. 342 - 352, 2018.

MORIS, V.A. S. **Fluidodinâmica e secagem do ácido adípico em leite vibrofluidizado.** 2002. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas. São Paulo.

MOURTZINOS, I., *et al.* Thermal stability of anthocyanin extract of *Hibiscus sabdariffa* L. in the presence of β -cyclodextrin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 10303 - 10310, 2008.

NISHA, P.; SINGHAL, R.S.; PANDIT, A.B. The degradation kinetics of flavor in black pepper (*Piper nigrum* L.). **Journal of Food Engineering**, v. 92, p. 44 - 49, 2009.

NOVELLO, D. *et al.* Sensorial profile and test of consumer type in traditional light, and diet flavor chocolate wafers. **Ambiância Guarapuava**, v. 8, p. 245 - 258, 2012.

OSAWA, Y. Copigmentation of anthocyanins. **Journal of Food Biochemistry**, v. 11, p. 201 - 247, 1982.

OTLES, S.; CAGINDI, O. Safety considerations of nutraceuticals and functional foods. **Novel Technologies in Food Science**, v. 7, p. 121 - 136, 2012.

PATRAS, A., *et al.* Effect of thermal processing on anthocyanin stability in foods; mechanisms and kinetics of degradation. **Trends in Food Science & Technology**, v. 21, p. 3 - 11, 2010.

PRAVST, I. Functional foods in Europe: A focus on health claims, scientific, health and social aspects of the food chemistry, **InTech**. 2019.

PERON, D.V.; FRAGA, S.; ANTELO, F. Thermal degradation kinetics of anthocyanins extracted from juçara (*Euterpe edulis* Martius) and “Italia” grape (*Vitis vinifera* L.) and the effect of heating on the antioxidant capacity. **Food Chemistry**, v. 232, p. 836 - 840, 2017.

POEI-LANGSTON, M.; WROLSTAD, R. Color degradation in an ascorbic acid-anthocyanin-flavanol model system. **Journal of Food Science**, v. 46, p. 1218 - 1236, 1981.

POZZAN, M.S.V.; BRAGA, G.C.; SALIBE, A.B. Teores de antocianinas, fenóis totais, taninos e ácido ascórbico em uva “bordô” sobre diferentes porta-enxertos. **Revista Ceres**, v. 59, p. 701 - 708, 2012.

PROVENZI, G. *et al.* Estabilidade de Antocianinas de Uvas Cabernet Sauvignon com β - e γ -Ciclodextrinas. **Brazilian Journal Food Technology**, v. 9, p. 165 - 170, 2006.

PUGH, E.W.; WINSLOW, G.H. **The analysis of physical measurements**, Addison-wesley, reading, mass., 1966.

QIU, G., *et al.* Degradation kinetics and antioxidant capacity of anthocyanins in air-impingement jet dried purple potato slices. **Food Research International**, v. 105, p. 121 - 128, 2018.

REZENDE, L.F., *et al.* Proportion of cancer cases and deaths attributable to lifestyle risk factors in Brazil. **Science Direct**, v. 59, p. 148 - 157, 2019.

RIBEIRO, J. N. *et al.* Avaliação da toxicidade da antocianina de uva, através da quantificação espectrofotométrica de constituintes do sangue, e medida de massa corporal de coelhos saudáveis. **Revista Analytica**, v. 8, 2004.

RIBEREAU – GAYON, J.; SUDAAUD, P.; DURQUETY P.M. Relation entre génétique et la nature chimique des pigments anthocyaniques de la baie dans le genre *Vitis*. **Revue Gén Bot.** v. 62, p. 667 - 674, 1955.

RIVAS, B. *et al.* Tartaric acid recovery from distilled lees and use of the residual solid as a economic nutrient for *Lactobacillus*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 7904 - 7911, 2006.

RIZZON, L.A.; MIELE, A.; MENEGUZZO, J. Avaliação da uva cv. Bordô para a elaboração de vinho tinto. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, p. 115 - 121, 2000.

ROBBINS, R.J. Phenolic acids in foods: an overview of analytical methodology. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 2866 - 2887, 2003

ROBBINS, R.J. *et al.* Analysis of flavanols in foods: what methods are required to enable meaningful health recommendations. **Journal of Cardiovascular Pharmacology**, v. 47, p. 110 - 118, 2006.

RODRIGUEZ-SAONA, L.E.; GIUSTI, M.M.; WROSLSTAD, R.E. Color and pigment stability of red radish and red-fleshed potato anthocyanins in juice model systems. **Journal of Food Science**, v. 64, p. 451 - 456, 1999.

RONCADOR, I. *et al.* Parentage analysis and characterization of some Italian *Vitis Vinifera* crosses. **Acta Horticulturae**, v. 528, p. 139 - 145, 1998.

ROMBALDI, C.V., *et al.* Produtividade e qualidade de uva, cv. Bordô (*Ives*), sob dois sistemas de cultivo. **Revista Brasileira de Agrociencia**, v. 10, p. 519 - 521, 2004.

RODRIGUEZ, E. B., *et al.* Phytochemicals and functional foods. Current situation and prospect for developing countries. **Segurança Alimentar e Nutricional**, v. 13, p. 1 - 22, 2006.

ROSSETTO, M.; MCNALLY, J.; HENRY, R.J. Evaluating the potential of SSR flanking regions for examining relationships in Vitaceae. **Theoretical and Applied Genetics**, v. 104, p. 61 - 66, 2002.

RUBERTO, G. *et al.* Polyphenol constituents and antioxidant activity of grape pomace extracts from five Sicilian red grape cultivars. **Food Chemistry**, v. 100, p. 203 - 210, 2007.

SARNI-MANCHADO, P.S. *et al.* Stability and color of unreported wine anthocyanin-derived pigments. **Journal of Food Science**, v. 61, p. 938 - 941, 1996.

SATO, A.C.K.; CUNHA, R.L.; Effect of particle size on rheological properties of jaboticaba pulp. **Journal of Food Engineering**, v. 91, p. 801 - 805. 1997.

SHAHIDI, F.; NACZK, M. Food Phenolics: sources, chemistry, effects and applications. **Food Research International**, v. 44, p. 331, 1995.

SIMÕES, M. O. *et al.* **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 6. ed. Artmed: Porto Alegre, 2010.

SNYDER, C.H. **The extraordinary chemistry of ordinary things**. 2^a ed, John Wiley & Sons, Nova York, 1995.

SOLOMONS, T.W.G. **Química Orgânica 2**. 6^a ed. Trad. H. Macedo, Rio de Janeiro, 1996.

STINTZING, F.C., *et al.* Color and antioxidant properties of cyanidin-based anthocyanin pigments. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 6172, 2002.

TELIS, V.R.N., *et al.* Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp. **Thermochimica Acta**, v. 343, p. 49 - 56, 2000.

TONIETO, J. Regiões de produção: Conhecendo o essencial de sobre uvas e vinhos. **Embrapa Uva e Vinho**, Bento Gonçalves – RS, 2009.

TOURNOUR, H.H. *et al.* Valorization of grape pomace: Extraction of bioactive phenolics with antioxidant properties. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 397 - 406, 2015.

VALKO, M. *et al.* Redox-and nonredox-metal-induced formation of free radicals and their role in human disease. **Archives of Toxicology**, v. 90, p. 1 - 37, 2016.

VIKRAM, V. B.; RAMESH, M. N.; PRAPULHA, S. G. Thermal degradation kinetics of nutrients in orange juice heated by electromagnetic and conventional methods. **Jornal of Food Engineering**, v. 69, p. 31-40, 2005.

WANG, H.; RACE, E.J.; SHRIKHANDE, A.J. Characterization of anthocyanins in grape juices by ion trap liquid chromatography – mass spectrometry. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 1839 - 1844, 2003.

WANG, W. D.; XU, S.Y. Degradation kinetics of anthocyanins in concentrated blackberry juice. **Journal of Food Engineering**, v. 82, p. 271 - 275, 2007.

WEBER, P. *et al.* Bioactive compounds: Definition and evaluation of activity. **Science Direct**, v. 25, p. 1202 - 1205, 2009.

WEST, M.E.; MAUER, L.J. Color and chemical stability of a variety of anthocyanins and ascorbic acid in solution and powder forms. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, p. 4169 - 4179, 2013.

WINKLER, A.J. *et al.* **General viticulture**, 2. ed. Berkeley: University of California. 1974.

WU, J.; GUAN, Y.; ZHONG, Q. Yeast mannoproteins improve thermal stability of anthocyanins at pH 7,0. **Food Chemistry**, v. 172, p. 121 - 128, 2015.

YAN, Q. *et al.* Stabilization of grape skin anthocyanins by copigmentation with enzymatically modified isoquercitrin (EMIQ) as a copigment. **Food research international**, v. 50, p. 603 - 609, 2013.

YANG, Z. *et al.* Thermal degradation kinetics of aqueous anthocyanins and visual color of purple corn (*Zea mays* L.) cob. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 9, p. 341 - 347, 2008.

YUAN, B. *et al.* Cytocidal effects of polyphenolic compounds, alone or in combination with, anticancer drugs against cancer cells: Potencial future application of the combinatory therapy. **Apoptosis**, v. 10, p. 8 - 10, 2012.

ZHANG, D.; HAMAUZU, Y. Phenolics, ascorbic acid, carotenoids and antioxidant activity of broccoli and their changes during conventional and microwave cooking. **Food Chemistry**, v. 88, p. 503 - 509, 2004.

ZHANG, Y. *et al.* Kinetic analysis of the degradation and its color change of cyanidin-3-glucoside exposed to pulsed electric field. **European Food Research and Technology**, v. 224, p. 597 - 603, 2007.

ZHANG, H.; TSAO, R. Dietary polyphenols, oxidative stress and antioxidant and anti-inflammatory effects. **Current Opinion in Food Science**, v. 8, p. 33 - 42, 2016.

ZHAO, C. L. *et al.* Stability-increasing effects of anthocyanin glycosyl acylation. **Science direct**, v. 214, p. 119 - 128, 2017.

ZHOU, M. *et al.* Degradation kinetics of cyanidin 3-O-glucoside and cyanidin 3-O-rutinoside during hot air and vacuum drying in mulberry (*Morus alba* L.) fruit: A comparative study based on solid food. **Food chemistry**, v. 15, p. 574 - 579, 2017.

ZUANAZZI J.A.S.; MONTANHA, J.A. Flavonóides. In: SIMÕES, M. O. *et al.* Farmacognosia: da planta ao medicamento. 6. ed. Porto Alegre/Florianópolis: UFRGS/UFSC, p. 578 - 612. 2010.

APÊNDICES

APÊNDICE A – VALORES GERADOS NA CINÉTICA NA AUSÊNCIA DE ÁCIDOS ORGÂNICOS

Tempo	353,15 K			363,15 K		
	Bordô	Cabernet <i>Sauvignon</i>	Rebo	Bordô	Cabernet <i>Sauvignon</i>	Rebo
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	19,81 ± 0,18	13,62 ± 0,40	21,52 ± 0,25	42,97 ± 0,28	21,29 ± 0,77	41,36 ± 0,58
6	36,45 ± 0,08	25,58 ± 0,31	43,71 ± 0,31	64,33 ± 0,58	43,05 ± 0,19	66,54 ± 0,18
9	51,92 ± 0,19	36,10 ± 0,42	60,17 ± 0,48	76,98 ± 0,95	58,50 ± 0,09	79,51 ± 0,61
12	60,53 ± 0,58	45,34 ± 0,30	70,93 ± 0,70	86,80 ± 0,47	71,25 ± 0,49	84,71 ± 0,04

Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

APÊNDICE B – VALORES GERADOS NA CINÉTICA NA PRESENÇA DO ÁCIDO ADÍPICO

	Cabernet Sauvignon			Cabernet Sauvignon		
	Bordô	Rebo		Bordô	Rebo	
	353,15 K			363,15 K		
Tempo	0,1					
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	15,74 ± 0,12	16,46 ± 0,19	26,74 ± 0,27	42,35 ± 0,58	32,57 ± 0,12	34,65 ± 0,07
6	37,61 ± 0,22	25,19 ± 0,07	52,43 ± 0,17	64,66 ± 0,85	53,77 ± 0,21	60,45 ± 0,86
9	49,55 ± 0,12	39,21 ± 0,37	59,79 ± 0,07	77,38 ± 0,11	63,36 ± 0,26	77,82 ± 0,35
12	59,76 ± 0,44	46,55 ± 0,09	69,24 ± 0,40	85,76 ± 0,57	71,03 ± 0,13	85,58 ± 0,33
	0,50					
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	25,28 ± 0,28	11,85 ± 0,08	26,52 ± 0,04	45,53 ± 0,35	35,32 ± 0,33	44,09 ± 0,12
6	45,44 ± 0,26	25,45 ± 0,03	43,67 ± 0,32	66,78 ± 0,27	55,04 ± 0,39	67,13 ± 0,38
9	56,28 ± 0,58	34,53 ± 0,03	61,08 ± 0,22	80,94 ± 0,37	67,37 ± 0,97	81,65 ± 0,44
12	62,00 ± 0,59	45,76 ± 0,37	69,39 ± 0,20	88,03 ± 0,71	76,33 ± 0,45	89,62 ± 0,34
	0,10					
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	13,85 ± 0,15	15,13 ± 0,89	29,70 ± 0,33	46,19 ± 0,47	35,13 ± 0,02	46,49 ± 0,02
6	38,19 ± 0,41	25,45 ± 0,10	45,27 ± 0,09	66,32 ± 0,49	57,40 ± 0,59	71,47 ± 0,20
9	53,27 ± 0,47	32,00 ± 0,46	60,60 ± 0,26	81,65 ± 0,27	70,88 ± 0,80	83,84 ± 0,36
12	60,49 ± 0,37	41,06 ± 0,15	72,08 ± 0,72	90,00 ± 0,27	78,18 ± 0,09	89,94 ± 0,58

Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

APÊNDICE C – VALORES GERADOS NA CINÉTICA NA PRESENÇA DO ÁCIDO ASCÓRBICO

Tempo	Bordô	Cabernet Sauvignon	Rebo	Bordô	Cabernet Sauvignon	Rebo
	353,15 K			363,15 K		
	0,1					
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	49,47 ± 0,46	33,52 ± 0,26	31,40 ± 0,52	81,37 ± 0,54	46,55 ± 0,12	59,83 ± 0,80
6	82,95 ± 0,54	52,73 ± 0,85	61,59 ± 0,78	96,10 ± 0,87	71,77 ± 0,23	84,80 ± 0,59
9	91,29 ± 0,10	65,99 ± 0,002	78,86 ± 0,24	98,54 ± 0,65	83,39 ± 0,63	94,11 ± 0,48
12	95,44 ± 0,35	75,77 ± 0,15	87,80 ± 0,14	99,62 ± 0,36	90,06 ± 0,17	96,12 ± 0,50
	0,50					
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	71,12 ± 0,60	46,44 ± 0,97	50,16 ± 0,33	90,53 ± 0,22	59,47 ± 0,71	86,81 ± 0,61
6	93,07 ± 0,05	69,36 ± 0,18	81,95 ± 0,76	98,00 ± 0,35	83,97 ± 0,46	97,23 ± 0,19
9	96,75 ± 0,34	85,62 ± 0,55	94,31 ± 0,33	98,91 ± 0,55	93,31 ± 0,37	98,69 ± 0,19
12	99,15 ± 0,79	93,15 ± 0,13	97,10 ± 0,22	100 ± 0,55	97,58 ± 0,08	98,26 ± 0,71
	0,10					
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	79,46 ± 0,81	61,07 ± 0,86	62,27 ± 0,43	73,17 ± 0,82	73,17 ± 0,78	91,64 ± 0,78
6	95,54 ± 0,68	81,71 ± 0,15	89,02 ± 0,02	98,90 ± 0,60	93,67 ± 0,44	98,38 ± 0,25
9	98,01 ± 0,78	93,38 ± 0,09	95,32 ± 0,37	100 ± 0,55	98,00 ± 0,09	100,00 ± 0,70
12	99,00 ± 0,85	96,74 ± 0,17	98,23 ± 0,39	100 ± 0,19	99,45 ± 0,09	99,64 ± 0,47

Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

APÊNDICE D – VALORES GERADOS NA CINÉTICA NA PRESENÇA DO ÁCIDO CÍTRICO

	Bordô	Cabernet Sauvignon	Rebo	Bordô	Cabernet Sauvignon	Rebo
	353,15 K			363,15 K		
Tempo	0,01					
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	26,78 ± 0,82	15,98 ± 0,38	23,79 ± 0,72	50,47 ± 0,36	41,01 ± 0,51	45,94 ± 0,49
6	43,02 ± 0,43	31,54 ± 0,50	44,79 ± 0,39	70,35 ± 0,48	65,23 ± 0,01	68,30 ± 0,22
9	53,97 ± 0,37	44,36 ± 0,89	60,67 ± 0,44	85,17 ± 0,18	77,32 ± 0,32	82,44 ± 0,54
12	66,10 ± 0,36	53,88 ± 0,81	68,62 ± 0,12	90,60 ± 0,30	86,85 ± 0,37	88,97 ± 0,33
Tempo	0,05					
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	27,27 ± 0,50	23,78 ± 0,77	34,89 ± 0,44	52,81 ± 0,98	54,89 ± 0,42	58,33 ± 0,51
6	47,66 ± 0,95	45,54 ± 0,37	51,67 ± 0,38	76,76 ± 0,63	78,98 ± 0,39	78,14 ± 0,10
9	65,56 ± 0,48	60,50 ± 0,61	67,50 ± 0,03	87,87 ± 0,16	88,44 ± 0,18	89,49 ± 0,05
12	72,73 ± 0,64	71,06 ± 0,06	80,34 ± 0,44	94,69 ± 0,36	92,61 ± 0,22	94,56 ± 0,14
Tempo	0,10					
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	26,80 ± 0,23	24,26 ± 0,18	31,09 ± 0,35	55,95 ± 0,94	51,87 ± 0,02	60,43 ± 0,10
6	49,07 ± 0,47	46,87 ± 0,07	54,31 ± 0,05	78,57 ± 0,64	74,86 ± 0,05	82,87 ± 0,81
9	64,27 ± 0,33	63,41 ± 0,52	67,45 ± 0,28	90,46 ± 0,55	85,13 ± 0,13	90,90 ± 0,20
12	73,07 ± 0,63	72,93 ± 0,80	77,07 ± 0,27	95,53 ± 0,22	91,31 ± 0,13	95,89 ± 0,22

Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

APÊNDICE E – VALORES GERADOS NA CINÉTICA NA PRESENÇA DO ÁCIDO MÁLICO

	Bordô	Cabernet Sauvignon	Rebo	Bordô	Cabernet Sauvignon	Rebo
	353,15 K			363,15 K		
Tempo	0,01					
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	22,94 ± 0,17	28,91 ± 0,29	24,46 ± 0,86	43,68 ± 0,76	32,37 ± 0,13	43,78 ± 0,72
6	44,71 ± 0,34	33,24 ± 0,24	41,80 ± 0,39	67,77 ± 0,77	60,35 ± 0,28	68,93 ± 0,28
9	55,59 ± 0,87	43,85 ± 0,15	56,52 ± 0,89	79,93 ± 0,94	71,60 ± 0,49	82,49 ± 0,89
12	65,29 ± 0,76	54,57 ± 0,19	63,20 ± 0,21	88,38 ± 0,85	80,56 ± 0,13	91,61 ± 0,65
Tempo	0,05					
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	22,97 ± 0,16	18,97 ± 0,57	28,54 ± 0,02	50,77 ± 0,51	35,78 ± 0,42	47,63 ± 0,37
6	44,08 ± 0,29	39,67 ± 0,35	49,97 ± 0,30	73,73 ± 0,80	65,76 ± 0,10	75,22 ± 0,37
9	58,77 ± 0,69	49,75 ± 0,12	61,22 ± 0,27	86,54 ± 0,38	77,40 ± 0,10	86,09 ± 0,99
12	68,53 ± 0,41	62,62 ± 0,12	69,08 ± 0,41	92,33 ± 0,50	85,10 ± 0,32	93,57 ± 0,51
Tempo	0,10					
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	32,78 ± 0,14	20,65 ± 0,15	27,21 ± 0,88	52,63 ± 0,54	44,52 ± 0,10	56,73 ± 0,13
6	45,83 ± 0,82	43,19 ± 0,20	48,04 ± 0,21	76,69 ± 0,59	73,26 ± 0,04	77,33 ± 0,25
9	60,42 ± 0,11	55,05 ± 0,03	62,12 ± 0,80	87,50 ± 0,81	82,88 ± 0,29	88,61 ± 0,34
12	71,53 ± 0,42	66,55 ± 0,06	71,97 ± 0,11	93,14 ± 0,30	88,88 ± 0,21	94,59 ± 0,63

Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

APÊNDICE F – VALORES GERADOS NA CINÉTICA NA PRESENÇA DO ÁCIDO NICOTINICO

	Bordô	Cabernet Sauvignon	Rebo	Bordô	Cabernet Sauvignon	Rebo
	353,15 K			363,15 K		
Tempo	0,01					
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	23,67 ± 0,54	17,52 ± 0,50	21,55 ± 0,40	44,07 ± 0,10	32,30 ± 0,07	48,63 ± 0,37
6	40,78 ± 0,43	29,24 ± 0,37	40,62 ± 0,15	68,96 ± 0,42	53,20 ± 0,04	67,70 ± 0,19
9	60,35 ± 0,58	42,93 ± 0,09	58,48 ± 0,15	82,14 ± 0,63	68,08 ± 0,79	82,19 ± 0,80
12	68,04 ± 0,67	50,56 ± 0,26	70,45 ± 0,23	89,58 ± 0,61	76,24 ± 0,58	90,49 ± 0,53
Tempo	0,05					
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	26,18 ± 0,56	20,72 ± 0,21	31,62 ± 0,36	48,06 ± 0,23	45,61 ± 0,54	51,14 ± 0,05
6	45,78 ± 0,41	28,75 ± 0,01	52,66 ± 0,28	72,62 ± 0,42	56,61 ± 0,13	74,12 ± 0,98
9	61,83 ± 0,21	41,50 ± 0,01	65,80 ± 0,25	85,34 ± 0,71	69,48 ± 0,14	83,08 ± 0,52
12	71,70 ± 0,39	51,55 ± 0,25	75,22 ± 0,66	92,65 ± 0,14	78,35 ± 0,54	90,86 ± 0,80
Tempo	0,10					
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	33,91 ± 0,22	17,79 ± 0,10	36,82 ± 0,07	58,82 ± 0,08	38,08 ± 0,77	54,40 ± 0,32
6	49,77 ± 0,41	32,21 ± 0,40	56,82 ± 0,08	76,47 ± 0,22	58,24 ± 0,66	73,43 ± 0,78
9	65,47 ± 0,82	52,99 ± 0,40	71,72 ± 0,15	87,79 ± 0,65	78,23 ± 0,06	87,25 ± 0,10
12	75,63 ± 0,50	54,83 ± 0,16	77,48 ± 0,15	92,79 ± 0,95	80,20 ± 0,37	93,94 ± 0,71

Fonte: elaborada pela autora, 2019.

APÊNDICE G – VALORES GERADOS NA CINÉTICA NA PRESENÇA DO ÁCIDO SUCCINICO

	Bordô	Cabernet Sauvignon	Rebo	Bordô	Cabernet Sauvignon	Rebo
	353,15 K			363,15 K		
Tempo	0,01					
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	27,95 ± 0,33	13,07 ± 0,19	25,18 ± 0,26	39,70 ± 0,74	33,00 ± 0,51	46,65 ± 0,19
6	44,56 ± 0,40	34,95 ± 0,28	44,36 ± 0,40	67,07 ± 0,40	54,81 ± 0,50	69,72 ± 0,60
9	56,80 ± 0,67	80,75 ± 0,16	58,57 ± 0,16	80,23 ± 0,74	67,76 ± 0,63	81,88 ± 0,41
12	67,22 ± 0,35	84,24 ± 0,11	68,33 ± 0,40	90,00 ± 0,35	76,76 ± 0,02	89,26 ± 0,42
Tempo	0,05					
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	27,20 ± 0,21	10,18 ± 0,22	25,11 ± 0,75	45,61 ± 0,30	42,97 ± 0,01	50,88 ± 0,59
6	45,92 ± 0,97	36,82 ± 0,07	53,03 ± 0,14	71,21 ± 0,89	56,15 ± 0,08	69,10 ± 0,50
9	57,43 ± 0,34	81,29 ± 0,32	61,42 ± 0,28	82,42 ± 0,37	69,99 ± 0,03	83,09 ± 0,08
12	67,33 ± 0,21	84,72 ± 0,10	70,22 ± 0,08	88,70 ± 0,77	79,83 ± 0,29	89,63 ± 0,77
Tempo	0,10					
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	26,13 ± 0,27	12,73 ± 0,19	25,25 ± 0,92	48,23 ± 0,89	38,04 ± 0,77	46,60 ± 0,96
6	45,32 ± 0,04	38,87 ± 0,14	46,47 ± 0,19	71,50 ± 0,23	60,77 ± 0,91	71,97 ± 0,61
9	58,31 ± 0,70	82,97 ± 0,09	64,50 ± 0,08	84,36 ± 0,47	73,74 ± 0,33	84,63 ± 0,30
12	68,58 ± 0,70	90,53 ± 0,32	71,35 ± 0,11	94,37 ± 0,28	82,41 ± 0,09	91,28 ± 0,29

Fonte: elaborada pela autora, 2019.

APÊNDICE H – VALORES GERADOS NA CINÉTICA NA PRESENÇA DO ÁCIDO TARTÁRICO

	Bordô	Cabernet Sauvignon	Rebo	Bordô	Cabernet Sauvignon	Rebo
	353,15 K			363,15 K		
Tempo	0,01					
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	23,52 ± 0,79	19,51 ± 0,20	35,31 ± 0,63	47,45 ± 0,44	36,15 ± 0,21	46,65 ± 0,01
6	43,69 ± 0,98	37,76 ± 0,30	55,49 ± 0,64	81,68 ± 0,36	59,47 ± 0,28	70,62 ± 0,09
9	54,45 ± 0,66	49,25 ± 0,22	69,67 ± 0,24	84,40 ± 0,91	72,30 ± 0,22	85,27 ± 0,69
12	66,82 ± 0,50	61,14 ± 0,10	76,70 ± 0,37	90,76 ± 0,17	78,77 ± 0,14	89,65 ± 0,61
Tempo	0,05					
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	27,23 ± 0,09	22,32 ± 0,17	31,49 ± 0,69	62,71 ± 0,35	50,89 ± 0,22	50,84 ± 0,84
6	47,70 ± 0,83	42,52 ± 0,24	51,88 ± 0,24	79,58 ± 0,67	72,91 ± 0,82	76,44 ± 0,50
9	61,32 ± 0,67	57,18 ± 0,03	70,84 ± 0,29	89,46 ± 0,78	84,16 ± 0,24	87,23 ± 0,75
12	71,40 ± 0,73	67,64 ± 0,06	75,83 ± 0,49	94,56 ± 0,30	89,82 ± 0,62	93,26 ± 0,15
Tempo	0,10					
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	33,15 ± 0,39	26,83 ± 0,06	32,60 ± 0,34	61,08 ± 0,36	57,75 ± 0,52	53,89 ± 0,99
6	51,71 ± 0,25	50,24 ± 0,14	53,27 ± 0,91	83,38 ± 0,55	78,86 ± 0,07	78,34 ± 0,04
9	61,87 ± 0,18	63,87 ± 0,07	68,09 ± 0,31	92,40 ± 0,18	87,76 ± 0,12	90,26 ± 0,25
12	73,73 ± 0,67	73,14 ± 0,03	77,54 ± 0,15	95,68 ± 0,56	92,91 ± 0,82	94,17 ± 0,64

Fonte: elaborada pela autora, 2019.

APÊNDICE I – VALORES DE POTENCIAL HIDROGÊNIONICO (pH)

		Bordô	Cabernet Sauvignon	Rebo
	Branco	3,71	3,60	4,00
Ácido Adípico	0,01	3,31	3,56	3,46
	0,05	3,03	3,43	3,10
	0,1	2,90	3,14	2,86
Ácido Ascórbico	0,01	3,21	3,31	3,33
	0,05	2,94	3,16	2,97
	0,1	2,77	2,96	2,80
Ácido Cítrico	0,01	2,88	3,12	3,11
	0,05	2,35	2,57	2,33
	0,1	2,17	2,41	2,12
Ácido Málico	0,01	2,74	2,86	3,22
	0,05	2,54	2,60	2,75
	0,1	2,39	2,43	2,49
Ácido Nicotínico	0,01	3,59	3,42	3,80
	0,05	3,54	3,31	3,66
	0,1	3,48	3,14	3,54
Ácido Succínico	0,01	3,10	3,27	3,25
	0,05	3,05	3,07	2,81
	0,1	2,92	2,92	2,75
Ácido Tartárico	0,01	2,79	2,66	2,49
	0,05	2,29	2,45	2,46
	0,1	2,25	2,22	2,36

Fonte: Elaborada pela autora, 2019.