

CINÉTICA DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DE LAS BETALAÍNAS EN EXTRACTOS DE HOJAS DE TECA (*TECTONA GRANDIS* L.)

Sonia E. Barzola-Miranda^{1*}, Alicia Casariego-Año², Margarita Nuñez de Villavincencio³ y José L. Rodríguez-Sánchez³

¹Universidad Técnica Estatal de Quevedo. Campus Manuel Haz Álvarez. Av. Quito km 1.5 vía Santo Domingo de los Tsáchilas. EC.120301. Quevedo, Ecuador.

²Instituto de Farmacia y Alimentos. Universidad de La Habana. La Habana, Cuba.

³Instituto de Investigaciones para la Industria Alimenticia. Carr. al Guatao, km 3½, C.P. 19200, La Habana, Cuba.
E-mail: facultadci@uteq.edu.ec

RESUMEN

Este estudio tuvo como objetivo determinar los parámetros cinéticos de la degradación térmica del colorante extraído de hojas de teca a distintas temperaturas (45, 60, 75 y 90 °C) utilizando los modelos cinéticos de orden cero, uno y dos. Se tuvo como resultado que la degradación térmica sigue una cinética de primer orden. Se determinaron las constantes de velocidad (k) y los tiempos de vida media ($t_{1/2}$) para cada temperatura. La energía de activación, calculada según la ecuación de Arrhenius, tiene un valor de $67,6 \pm 2,3$ kJ/mol. Finalmente, se comprobó que las betalaínas presentes en el extracto de hojas de teca son más termoestables que las provenientes de remolacha.

Palabras clave: betalaínas, *Tectona grandis*, colorante natural, degradación térmica, cinética.

ABSTRACT

Kinetics of thermal degradation of betalains in teak leaf extracts (*Tectona grandis* L.)

The objective of this study was to determine the kinetic parameters of the thermal degradation of the pigments extracted from teak leaves at different temperatures (45, 60, 75 and 90 °C) using the kinetic models of order zero, one and two. As a result, the thermal degradation follows first-order kinetics. The rate constants (k) and the half-life times ($t_{1/2}$) were determined for each temperature. The activation energy, calculated according to the Arrhenius equation, has a value of 67.6 ± 2.3 kJ/mol. Finally, it was found that the betalains present in the extract of teak leaves are more thermostable than those from beet.

Keywords: betalains, *Tectona grandis*, natural colorant, thermal degradation, kinetics.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de colorantes naturales como tendencia actual del mercado, se justifica por el hecho de las crecientes restricciones en el empleo de los colorantes artificiales y la preocupación de los consumidores en relación con la toxicidad de los mismos (1).

Los colorantes naturales difieren ampliamente desde el punto de vista estructural y de su origen. Por esta razón se ha propuesto subdividirlo en cuatro categorías de acuerdo con la estructura química responsable del color: tetrapirroles, tetraterpenoides, flavonoides y betalaínas (2).

***Sonia Esther Barzola Miranda:** Ingeniera Química, Magister en Diseño Curricular y Magister en Procesamiento de Alimentos. Docente Principal de la Universidad Técnica Estatal de Quevedo desde 1988 hasta la actualidad. Coordinadora de Carrera de Ingeniería Agroindustrial. Directora del proyecto de Investigación "Evaluación de las propiedades de extractos de hojas, tallos y frutos de especies autóctonas del Ecuador en la preservación de alimentos".

Las betalaínas están constituidas por dos grupos de compuestos: las betacianinas (color rojo violáceo) y las betaxantinas (color amarillo anaranjado) (3). Poseen un poder tintóreo superior a las antocianinas y son estables en el intervalo de pH entre 3 a 7, lo que hace que sean particularmente adecuadas para su aplicación en alimentos de baja acidez (4). No obstante, al igual que otros colorantes naturales, las betalaínas son susceptibles a la degradación durante el procesamiento tecnológico y el almacenamiento, lo cual limita su uso como colorante en la industria alimentaria, siendo la temperatura el parámetro crucial que afecta la estabilidad de estos pigmentos (5).

Investigaciones recientes han informado el empleo de los extractos de las hojas de teca como colorante natural (6, 7), sin embargo, poco ha sido reportado acerca de la estabilidad térmica de estos pigmentos tipo betalaínas, por lo que el propósito de la presente investigación fue determinar los parámetros cinéticos de la degradación térmica de los pigmentos obtenidos de hojas de teca.

MATERIALES Y MÉTODOS

La extracción se realizó a temperatura ambiente con hojas de teca pulverizadas (diámetro $\leq 0,5$ mm) y etanol 60 % v/v en la relación 1:10 m/m con agitación mecánica (150 min⁻¹) durante 15 min. Concluida la extracción se procedió a filtrar el extracto a presión reducida. El extracto de betalaínas se distribuyó en frascos de vidrios de 5 mL de capacidad con cierre hermético resistente a altas temperaturas. Cada tratamiento térmico específico estaba constituido por 24 frascos con 3 mL de

$$B = \frac{A \times FD \times MM}{\epsilon \times l} \times 1000$$

extracto, colocados en la estufa a la temperatura seleccionada. Las temperaturas objeto de estudio fueron 45, 60, 75 y 90 $\pm 2,0$ °C. A intervalos de tiempo regulares, en dependencia de la temperatura de estudio, fueron sacados tres frascos de la estufa, rápidamente enfriados e inmediatamente se les determinó el contenido total de betalaínas.

Para la cuantificación de las betalaínas se empleó el método espectrofotométrico (8). Los contenidos de betaxantinas y betacianinas fueron estimados como equivalentes de indicaxantina y betanina respectivamente mediante la siguiente ecuación:

Donde B es la concentración de betaxantinas o betacianinas (mg/L), A es el valor de la absorbancia a la longitud de onda de 480 y 536 nm para las betaxantinas y betacianinas respectivamente; FD el factor de dilución, MM la masa molar (indicaxantina = 308 g \times mol⁻¹, betanina = 550 g \times mol⁻¹), ϵ el coeficiente de extinción molar (indicaxantina = 48 000 L \times mol⁻¹ \times cm⁻¹, betanina = 60 000 L \times mol⁻¹ \times cm⁻¹), l el paso óptico de la cubeta (1 cm).

La concentración total de betalaínas se calculó como la suma de las concentraciones de betaxantinas y betacianinas presentes.

A partir de los datos experimentales de la concentración total de betalaínas en el tiempo, se realizó el análisis de regresión lineal para los modelos cinéticos: orden cero, primer orden y segundo orden (Tabla 1). El orden de la reacción de degradación se determinó con el modelo cinético de mejor ajuste, para lo cual se tuvo en consideración el coeficiente de determinación (R^2) y la prueba F de falta de ajuste (9).

Tabla 1. Modelos cinéticos empleados

	Ecuaciones lineales	Tiempo de vida media ($t_{1/2}$)
Orden cero	$C = C_0 - kt$	$C_0/2k$
Primer orden	$\ln C = \ln C_0 - kt$	$\ln 2/k$
Segundo orden	$1/C = 1/C_0 - kt$	$1/kC_0$

C_0 concentración inicial; C concentración al tiempo t ; k constante de velocidad.

Además, se determinó la energía de activación, E_a , por medio de la transformación lineal de la ecuación de Arrhenius:

$$\ln k = \ln k_0 - E_a/RT$$

Donde k es la constante de velocidad de la reacción a la temperatura T , k_0 es el factor pre-exponencial, R es la constante universal de los gases (8,31 kJ/mol×K) y T es la temperatura absoluta en Kelvin.

Los parámetros de los modelos cinéticos fueron estimados por el método de los mínimos cuadrados, así como el coeficiente de determinación (R^2) y la prueba F de la falta de ajuste mediante la herramienta de regresión lineal del paquete estadístico STATISTICA ver. 8.0 (StatSoft, Inc. 2007).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Dada la continua y creciente demanda de alimentos por la población se hace necesario disponer de tecnologías más eficientes y versátiles para la producción y conservación de productos alimenticios. Por lo tanto, es de importancia crítica para la industria alimentaria minimizar las pérdidas de calidad en productos alimenticios durante el procesamiento y posterior almacenamiento (10).

Los modelos cinéticos constituyen una importante herramienta para la descripción cuantitativa de los cambios que ocurren en un alimento como una función de tiempo. El conocimiento de los parámetros cinéticos, como el orden de reacción, la constante de velocidad y la energía de activación, es vital para predecir el comportamiento de los componentes de alimentos y la optimización de procesos a fin de alcanzar la máxima calidad del producto alimenticio (11).

La Tabla 2 presenta los resultados del análisis de regresión lineal por el método de mínimos cuadrados de los distintos modelos cinéticos ensayados. El modelo cinético de primer orden es el que mejor ajusta los resultados experimentales de la degradación térmica de las betalainas en función del tiempo ya que en todos los casos el coeficiente de determinación fue superior a 0,9 y en ninguna de las temperaturas evaluadas la prueba de falta de ajuste dio significativa, lo que indicaría que el modelo lineal supuesto describiría inadecuadamente el cambio de concentración respecto al tiempo. En resumen, la cinética de primer orden explica con menor error la degradación de betalainas por acción de la temperatura.

Es conveniente señalar que el orden de reacción es un concepto empírico, por lo que su valor tiene que ser determinado experimentalmente, ya que el mismo no

Tabla 2. Estadísticas de regresión lineal simple de la degradación de las betalainas del extracto de teca a las diferentes temperaturas de estudio

Modelo cinético	Temperatura (°C)							
	45		60		75		90	
	R^2	Falta ajuste	R^2	Falta ajuste	R^2	Falta ajuste	R^2	Falta ajuste
Orden cero	0,904	*	0,934	NS	0,865	*	0,974	NS
Primer orden	0,936	NS	0,953	NS	0,936	NS	0,973	NS
Segundo orden	0,907	*	0,951	NS	0,938	NS	0,971	NS

R^2 coeficiente de determinación; * significativo ($p < 0,05$); NS no significativo ($p > 0,05$).

puede ser derivado de la estequiometría de la reacción. De igual modo, la constante de velocidad y otros parámetros cinéticos son cantidades empíricas que son estimadas experimentalmente a partir del orden de la reacción (10). Por lo general, la cinética de primer orden es considerada como la que mejor describe los cambios de la concentración de componentes o la intensidad de atributos en los productos alimenticios en función del tiempo (12-14).

Otros investigadores han informado resultados similares en cuanto al orden de reacción para la degradación de betalaínas provenientes de remolacha (15-17) y frutos del género *Opuntia* (18, 19).

La Tabla 3 muestra las constantes de velocidad a las distintas temperaturas de estudio, determinados como la pendiente de las respectivas regresiones lineales, asumiendo el modelo cinético de primer orden. De igual modo, también se informan los tiempos de vida media. Como era de esperar, el proceso de degradación se acentúa con el incremento de la temperatura, hecho evidente al observar los valores de los tiempos de vida media, que indican el tiempo necesario para que la concentración inicial de betalaínas se reduzca a la mitad.

Son pocos los resultados publicados sobre la cinética de descomposición de las betalaínas por acción de la temperatura, no se encontraron publicaciones relacionadas con pigmentos extraídos de las hojas de teca, más bien estas investigaciones se centran en el estudio de la descomposición de los pigmentos de remolacha

por su extendido empleo como colorante natural. Esta es la razón por la que las comparaciones de los parámetros cinéticos se realizaron respecto a las betalaínas extraídas de la remolacha.

De acuerdo con la revisión de la literatura científica acerca de la degradación térmica de las betalaínas y los resultados de esta investigación, se puede afirmar que las betalaínas presentes en el extracto de hoja de teca son más estables que las que se encuentran en la remolacha, así se informa el valor de 0,357 h⁻¹ para la constante cinética de degradación a la temperatura de 60 °C con un tiempo de vida media de 1,9 h (16), valor este muy inferior al encontrado para el extracto de teca en esta investigación bajo las mismas condiciones de temperatura, mientras que otros autores (20) al evaluar la descomposición térmica a 40 °C de los pigmentos del jugo de remolacha, informaron 0,018 h⁻¹ para la constante de velocidad, muy superior al determinado en este estudio a 45 °C.

Aunque las constantes de reacción dependen de varios factores, las reacciones en los productos alimenticios son muy sensibles a la temperatura (21). La ecuación de Arrhenius ha sido utilizada para correlacionar las constantes de velocidad en los sistemas alimentarios con la temperatura en los intervalos asociados con los procesos tecnológicos y almacenamiento de los productos alimenticios para así estimar la energía de activación, parámetro cinético involucrado directamente para describir la repercusión de la temperatura en las reacciones que ocurren en los alimentos.

Tabla 3. Parámetros cinéticos de la degradación de betalaínas del extracto de hojas de teca

Temperatura (°C)	Constante de velocidad, k (h ⁻¹)	Tiempo de vida media, t _{1/2} (h)
90	0,0052 (0,0004)	134 (14)
75	0,0020 (0,0003)	354 (36)
60	0,00081 (0,00006)	898 (106)
45	0,00022 (0,00004)	3258 (367)

Los valores informados corresponden a la media y entre paréntesis la desviación estándar (n = 3).

La Fig. 1 muestra el gráfico de Arrhenius a partir de los datos de las constantes de velocidad determinados en este estudio. En la propia figura se presenta la ecuación, que corresponde a la transformación lineal de la ecuación de Arrhenius, así como el coeficiente de regresión, con un valor superior a 0,99; lo que indica un excelente ajuste de los datos experimentales. La pendiente de esta recta permitió calcular el valor de la energía de activación (E_a) para la degradación de las betalaínas del extracto de hojas de teca, cuyo valor fue $67,6 \pm 2,3$ kJ/mol. Este valor es inferior al informado de 85,4 kJ/mol (15) y 148,9 kJ/mol (16) para las betalaínas de la remolacha, lo que indica que las betalaínas de las hojas de teca son menos susceptibles a la degradación por incremento de la temperatura.

En general, el valor de E_a hallado se encuentra dentro del intervalo de 40 a 120 kJ/mol informado para la degradación de betalaínas en alimentos (14). Al respecto,

se debe señalar que las reacciones que ocurren en un alimento son muy complejas pues es posible que varias reacciones operen simultáneamente y también la acción de múltiples compuestos, de ahí la variabilidad observada de los datos de energía de activación informados en la literatura (10).

CONCLUSIONES

Los resultados del presente estudio proporcionan información detallada sobre la cinética de la degradación térmica de las betalaínas presentes en el extracto de hoja de teca, una herramienta útil para predecir los cambios de estos pigmentos bajo diferentes condiciones de temperatura. Además, se encontró que son menos sensibles a los efectos deletéreos de la temperatura que los procedentes de la remolacha.

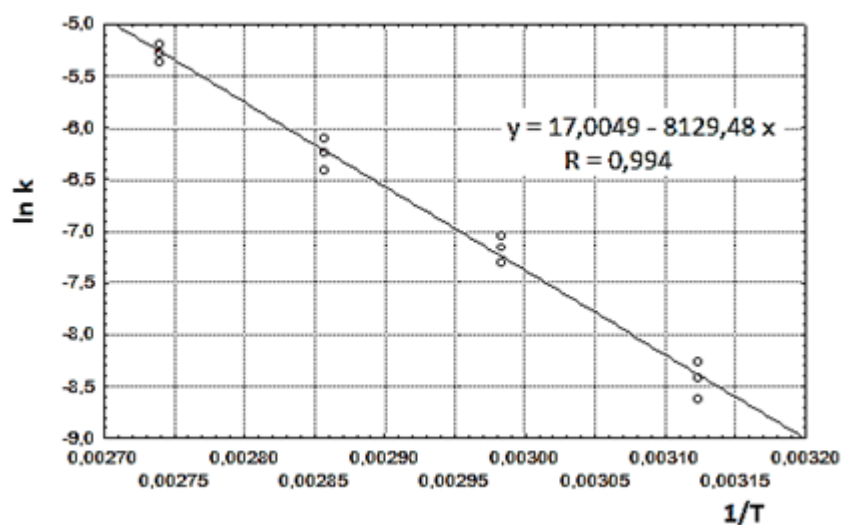


Fig. 1. Gráfico de Arrhenius para la degradación de las betalaínas del extracto de teca en función de la temperatura.

REFERENCIAS

1. Downham A, Collins P. Colouring our foods in the last and next millennium. *Int J Food Sci Technol* 2000; 35:5-22.
2. Aberoumand A. A review article on edible pigments properties and sources as natural biocolorants in foodstuff and food industry. *World J Dairy Food Sci* 2011; 6:71-8.
3. Rodriguez-Amaya DB. Natural food pigments and colorants. *Curr Opin Food Sci* 2016; 7:20-6.
4. Stintzing FC, Carle R. N-Heterocyclic Pigments: Betalains. En: Socaciu C, Ed. *Food Colorants: Chemical and Functional Properties*, Taylor & Francis/CRC Press; 2008. pp. 84-100.
5. Delgado-Vargas F, Jiménez AR, Paredes-López O. Natural pigments: carotenoids, anthocyanins and betalains: characteristics, biosynthesis, processing, and stability. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr* 2000; 40(3):173-289.
6. Gokhale SB, Tatiya AU, Baliwal SR, Fursule RA. Natural dye yielding plants in India. *Nat Prod Rad* 2004; 3:228-34.
7. Siva R. Status of natural dyes and dye-yielding plants in India. *Curr Sci* 2007; 92:916-25.

8. Moßhammer MR, Maier C, Stintzing FC, Carle R. Impact of thermal treatment and storage on color of yellow-orange cactus pear (*Opuntia ficus-indica* [L.] Mill. cv. 'Gialla') juices. *J Food Sci* 2006; 71:400-6.
9. Van Boekel MAJS. Statistical aspects of kinetic modeling for food science problems. *J. Food Sci* 1996; 61:477-86.
10. Heldman DR. Kinetic models for food systems. En: *Food Preservation Process Design*, London, Academic Press, Elsevier; 2011. pp. 20-48.
11. Patras A, Bruton NP, O'Donnell C, Tiwari BK. Effect of thermal processing on anthocyanin stability in foods; mechanism and kinetics of degradation. *Trends Food Sci Technol* 2010; 21:3-11.
12. Labuza TP. Application of chemical kinetics to deterioration of foods. *J Chem Educ* 1984; 61:348-58.
13. Lund D. Predicting the impact of food processing on food constituents. *J Food Eng* 2003; 56:113-7.
14. Villota R, Hawkes J. G. Reaction kinetics in food systems. En: Heldman, DR y Lund, DB. Eds. *Handbook of food engineering*, 2nd ed. Boca Raton, FL. CRC Press, Taylor & Francis Group; 2007. pp. 125-286.
15. Saguy I. Thermostability of red beet pigments (betanine and vulgaxanthin-I): Influence of pH and temperature. *J Food Sci* 1979; 44:1554-5.
16. Drdak M, Vallová M. Kinetics of the thermal degradation of betanine. *Die Nahrung* 1990; 34:307-10.
17. Moreno MJ, Vilorio-Matos A, Belén DR. Degradación de betalaínas en remolacha (*Beta vulgaris* L.). *Estudio cinético. Científica* 2002; 12:1-7.
18. Fernández-López JA, Angosto JM, Giménez PJ, León G. Thermal stability of selected natural red extracts used as food colorants. *Plant Foods Hum Nutr* 2013; 68:11-7.1.
19. Vergara C, Saavedra J, Saenz C, García P, Robert P. Microencapsulation of pulp and ultrafiltrated cactus pear (*Opuntia ficus-indica*) extracts and betanin stability during storage. *Food Chem* 2014; 157:246-51.
20. Sánchez-Chávez W, Cortez-Arredondo J, Solano-Cornejo M, Vidaurre-Ruiz J. Cinética de degradación térmica de betacianinas, betaxantinas y vitamina C en una bebida a base de jugo de remolacha (*Beta vulgaris* L.) y miel de abeja. *Scientia Agropecuaria* 2015; 6:111-8.
21. Van Boekel MAJS. Kinetic modeling of food quality: A critical review. *Comp Rev. Food Sci Food Safety* 2008; 7:144-58.