

ESTUDO CINÉTICO DO ARMAZENAMENTO DE GRILOS

DAVI ALMEIDA LIANDRO^{1,2*}, SAMUEL LOPES DE OLIVEIRA³, GUSTAVO
HENRIQUE FIDELIS DOS SANTOS^{2,4}

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional, que deve atingir 9,5 bilhões até 2050 (FAO, 2015), exige fontes alimentares sustentáveis, como os insetos. O grilo *Gryllus assimilis*, rico em proteínas (49,8%) e lipídios (28,5%), destaca-se como alternativa promissora (ARAÚJO, 2019). No entanto, a oxidação lipídica durante o armazenamento pode comprometer sua qualidade, como demonstrado na primeira fase deste estudo, onde temperaturas elevadas (20–60°C) e luz ultravioleta aceleraram a degradação. Nesta segunda fase, a análise termodinâmica visa prever a estabilidade do produto e otimizar seu armazenamento para aplicações industriais.

2 OBJETIVO

Avaliar a estabilidade termodinâmica dos ácidos graxos da farinha de *Gryllus assimilis* durante o armazenamento em diferentes temperaturas com e sem a incidência de luz ultravioleta.

3 METODOLOGIA

A farinha de *Gryllus assimilis* foi reservada em dois tipos de embalagens (1 que permitiria incidência de luz ultravioleta - raios UV) e 1 que evitaria a incidência de luz ultravioleta), nas temperaturas de 20, 40 e 60°C.

3.1 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE

As amostras dos dois tipos de embalagens foram coletadas a cada 15 dias para análise de índice de peróxido (PV), realizada de acordo com a metodologia proposta pelo IAL, (2008), e da concentração das substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico (TBARS), realizada com

¹ Graduando do curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus Laranjeiras do Sul*, *contato: davi.almeida@estudante.uffs.edu.br

²Grupo de Pesquisa: Modelagem Teórica e Simulações de Sistemas Físicos - MTSSF

³ Graduando do curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus Laranjeiras do Sul*,

⁴Professor Doutor em Engenharia Química, Universidade Federal da Fronteira Sul, **Orientador**.

adaptações do método de destilação (FEDERICI, 2007).

O modelo matemático abaixo foi ajustado aos dados experimentais da variação da concentração de PV e de TBARS em função do tempo.

$$C(t) = C_e (1 - e^{-k \cdot t}) \quad (1)$$

Em que $C(t)$: concentração do respectivo composto em um determinado tempo (mmol kg^{-1}); C_e : concentração de equilíbrio do composto (mmol kg^{-1}); t : tempo (dias); k : constante cinética de degradação (s^{-1}).

3.2 TERMODINÂMICA DO PROCESSO DEGRADATIVO

As características termodinâmicas do processo degradativo foram verificadas pela energia de ativação (E_a) determinada a partir da equação de Arrhenius, pela entalpia do processo (ΔH), energia livre de Gibbs (ΔG), entropia do sistema (ΔS), conforme as equações:

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

$$\Delta H = E_a - RT \quad (3)$$

$$\Delta G = -RT \ln \left(\frac{k \cdot h}{k \cdot B \cdot T} \right) \quad (4)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (5)$$

Em que: A = fator de frequência em (s^{-1}); E_a = energia de ativação da reação de degradação (kJ mol^{-1}); T = temperatura em K; R = constante dos gases ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); ΔH = variação da entalpia de ativação (kJ mol^{-1}); ΔG = variação da energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1}); k = constante de degradação térmica (s^{-1}); h = constante de Planck ($6,6262 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$); k_B = constante de Boltzmann, ($1,3806 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$); ΔS = variação da entropia ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE

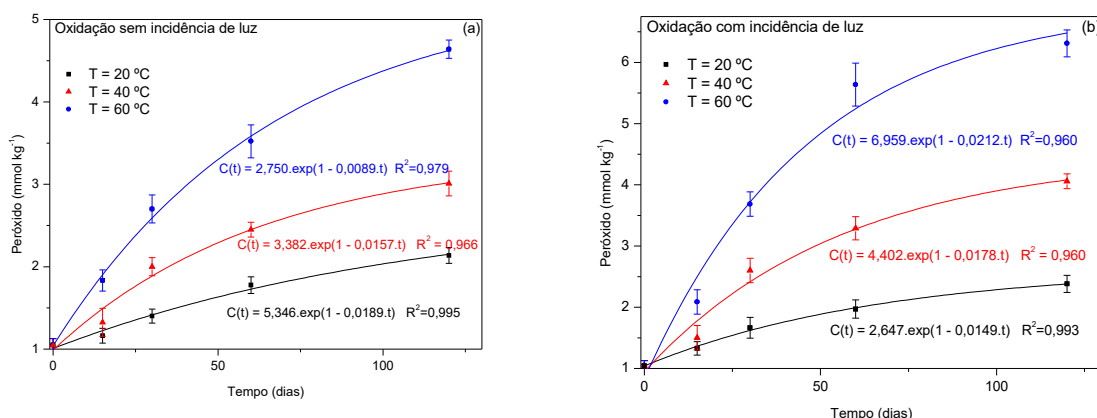
O efeito da temperatura e da incidência de luz na estabilidade dos ácidos graxos presentes na farinha de *Gryllus assimilis* foram avaliados pela cinética de PV e de TBARS.

4.2. ÍNDICE DE PERÓXIDO

O PV quantifica os produtos primários da oxidação lipídica (hidroperóxidos), que se decompõem em compostos como aldeídos e ácidos. A Figura 1 mostra a cinética de PV nas três

temperaturas testadas, com e sem luz, incluindo o ajuste do modelo matemático (eq. 1) e os coeficientes cinéticos de degradação (k).

Figura 1. Cinética e os coeficientes cinéticos de PV das amostras sem exposição à luz (a) e com exposição à luz (b).

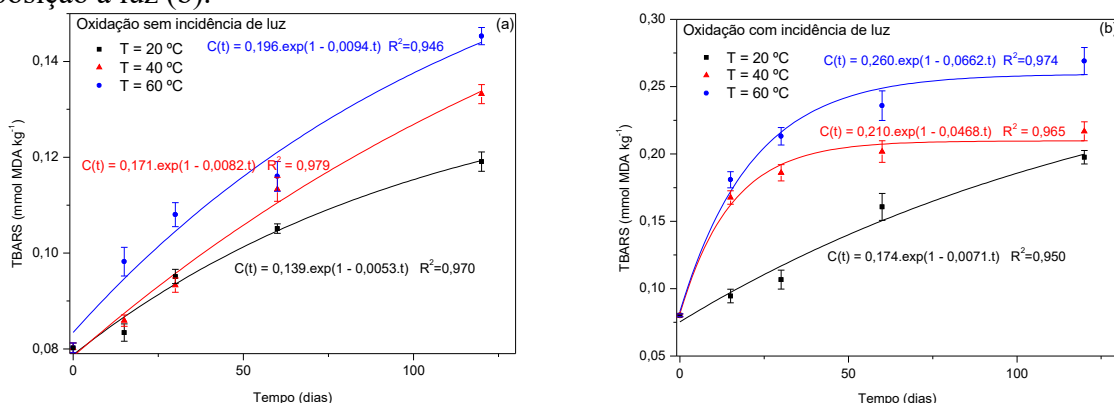


A partir dos coeficientes de degradação (k) e da análise das curvas cinéticas, observou-se que os PVs de todas as amostras aumentaram durante o armazenamento e que o aumento da oxidação lipídica foi significativo com o aumento da temperatura e com a exposição a luz UV.

4.3 DETERMINAÇÃO DO TBARS

O teste TBARS quantifica o malonaldeído (MDA), um dos principais produtos da oxidação lipídica, permitindo avaliar a degradação de ácidos graxos em alimentos durante o armazenamento e processamento (Figura 2).

Figura 2. Cinética e coeficiente cinético de TBARS das amostras sem exposição a luz (a) e com exposição a luz (b).



Observou-se que a concentração de TBARS de todas as amostras aumentaram durante o armazenamento e que o aumento da oxidação dos ácidos graxos foi significativo com o aumento da temperatura e com a exposição a luz ultravioleta, principalmente em 40 e 60°C.

4.3 TERMODINÂMICA DO PROCESSO DEGRADATIVO

A partir das análises de PV e TBARs, as Tabelas 1 e 2 apresentam os parâmetros termodinâmicos (energia de ativação E_a , entalpia ΔH , energia livre de Gibbs ΔG e entropia ΔS) da degradação lipídica na farinha de grilo, obtidos em diferentes temperaturas.

Tabela 1. Parâmetros termodinâmicos obtidos para a degradação lipídica pela análise de peróxido nos ensaios com e sem incidência de luz em diferentes temperaturas.

Ensaio	Energia de ativação (kJ mol ⁻¹)	Temperatura (°C)	Parâmetros termodinâmicos		
			ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
Sem incidência de luz	15,26	20	12,8	83,3	0,240
		40	12,7	87,6	0,239
		60	12,5	92,9	0,241
Com incidência de luz	7,15	20	4,7	82,0	0,264
		40	4,5	87,3	0,264
		60	4,4	92,6	0,265

Os resultados mostram um processo endotérmico (ΔH positivo), não espontâneo (ΔG positivo) e que aumenta a desordem molecular (ΔS positivo). A entalpia de ativação (ΔH) apresentou valores entre 4,4 e 12,8 kJ mol⁻¹, indicando que a formação de hidroperóxidos requer absorção de energia, com maior demanda nas amostras protegidas da luz, indicando então, que a incidência da luz diminui a energia necessária para a ativação de oxidação (formação de radicais livres). A energia livre de Gibbs (ΔG) confirma que a reação não ocorre espontaneamente e é termodinamicamente mais estável em temperaturas mais baixas. A energia de ativação (E_a) foi significativamente menor nas amostras com luz em comparação às sem luz, evidenciando o efeito catalítico da radiação ultravioleta na degradação lipídica.

Tabela 2. Parâmetros termodinâmicos obtidos para a degradação lipídica pela análise de TBARS nos ensaios com e sem incidência de luz em diferentes temperaturas.

Ensaio	Energia de ativação (kJ mol ⁻¹)	Temperatura (°C)	Parâmetros termodinâmicos		
			ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
Sem incidência de luz	33,83	20	31,4	84,5	0,181
		40	31,2	89,3	0,186
		60	31,1	94,8	0,191
Com incidência de luz	21,08	20	18,6	83,8	0,222
		40	18,5	84,8	0,212
		60	18,3	89,4	0,213

A formação de MDA apresenta maior energia de ativação ($E_a = 21-34$ kJ mol⁻¹) que a

oxidação primária, indicando maior dificuldade termodinâmica para ocorrer. Valores positivos de ΔG (84-95 kJ mol⁻¹) confirmam a não-espontaneidade do processo, enquanto ΔH positivo (18-31 kJ mol⁻¹) caracteriza uma reação endotérmica.

5 CONCLUSÃO

Os resultados reforçam a necessidade de armazenar a farinha em condições controladas (temperaturas baixas e embalagens opacas) para preservar sua qualidade nutricional. Os resultados dos parâmetros termodinâmicos de degradação lipídica da farinha de grilo por meio da análise de PV e de TBARS mostraram que este processo foi acelerado com o aumento da temperatura e com a incidência de luz sobre a farinha. Além disso, os modelos termodinâmicos aplicados auxiliaram a prever a estabilidade do produto em diferentes condições, contribuindo para o aproveitamento sustentável de insetos como fonte alimentar.

6 REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, R.R.S. Avaliação da composição química, da qualidade nutricional biológica da proteína da farinha do grilo preto (*Gryllus assimilis*) e das suplementações com metionina e farelo de trigo. Dissertação Ciências Biológicas - Universidade Federal de Ouro Preto, 2019.
- FEDERICI, G.; SAHW, B.J.; HANDY, R.D. Toxicity of titanium dioxide nanoparticles to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): gill injury, oxidative stress, and other physiological effects. *Aquatic Toxicology*, v.84, p.415-430, 2007.
- FENNEMA, Owen R.; DAMODARAM, Srinivasan; PARKIN, Kirk L.; **Química de Alimentos de Fennema**. 4. Ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATIONS OF THE UNITED NATIONS – FAO DATABASE. Disponível em: <https://www.fao.org/3/i3264e/i3264e.pdf>. 2015.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos. Núcleo de Informação e Tecnologia - NIT / IAL, IV edição, 1ª Edição Digital, São Paulo, 2008.

Palavras-chave: Oxidação lipídica; degradação térmica, *Gryllus assimilis*.

Nº de Registro no sistema Prisma: PES 2024 - 0331

Financiamento: CNPq (PIBIC-AF)