

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Giovanna Vittória Gaglianone Saraiva Costa



**ENCAPSULAÇÃO DO EXTRATO DOS RESÍDUOS DE UVA POR
GELIFICAÇÃO IÔNICA**

RIO DE JANEIRO

2025

Giovanna Vittória Gaglianone Saraiva Costa

ENCAPSULAÇÃO DO EXTRATO DOS RESÍDUOS DE UVA POR GELIFICAÇÃO
IÔNICA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheira de Alimentos.

Orientador(es): Profº Ricardo Schmitz Ongaratto, D.Sc.
Profª Renata Valeriano Tonon, D.Sc.
Luiz Carlos Corrêa-Filho, D.Sc.

Rio de Janeiro

2025

CIP - Catalogação na Publicação

C837e Costa, Giovanna Vittória Gaglianone Saraiva
Encapsulação do extrato de resíduos de uva por
gelificação iônica / Giovanna Vittória Gaglianone
Saraiva Costa. -- Rio de Janeiro, 2025.
61 f.

Orientador: Ricardo Schmitz Ongaratto.
Coorientadora: Renata Valeriano Tonon.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Engenharia de Alimentos, 2025.

1. Encapsulamento. 2. Compostos Fenólicos. 3.
Bagaço de uva. I. Ongaratto, Ricardo Schmitz,
orient. II. Tonon, Renata Valeriano, coorient. III.
Título.

Giovanna Vittória Gaglianone Saraiva Costa

ENCAPSULAÇÃO DO EXTRATO DOS RESÍDUOS DE UVA POR GELIFICAÇÃO IÔNICA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheira de Alimentos.

Aprovado em 8 de Julho de 2025.

Ricardo Schmitz Ongaratto, D.Sc, EQ/UFRJ

Renata Valeriano Tonon, D.Sc, Embrapa Agroindústria de Alimentos

Luiz Carlos Corrêa-Filho, D.Sc, UFRRJ

Ailton Cesar Lemes, D.Sc, EQ/UFRJ

Karen Elbert Leal Mazza, D.Sc, UFRJ

Rio de Janeiro
2025

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Ricardo, Renata e Luiz, pelo apoio, compreensão e paciência, por todo o aprendizado e as oportunidades. Ter sido orientada por vocês três foi como ganhar na loteria.

À Embrapa, pelo crescimento profissional e pessoal, e a todos que eu tive o prazer de conhecer durante meu estágio. Em especial, ao Breno e ao Jailton, por toda a ajuda sem pedir nada em troca e pela amizade incrível que veio de presente.

À Escola de Química e a todos os professores da Engenharia de Alimentos que me inspiraram, me motivaram e conseguiram o que eu julgava impossível: me fizeram ir sorrindo para a faculdade assistir às suas aulas.

Aos amigos que fiz durante a graduação e que espero levar para o resto da vida, por terem feito a experiência mais leve e divertida. À Vanessa, a melhor dupla de trabalhos acadêmicos que eu poderia ter e a recarga da minha bateria social. À Ana Clara, por sempre embarcar animada nas nossas aventuras, e por ter vivido comigo a maior delas até hoje: a graduação. Aos meus amigos Gabriel Dutra e Matheus, que estiveram do meu lado e me aguentaram na faculdade até nos piores dias.

À Maria Fernanda, minha dupla e companhia de todas as horas, por ter segurado minha mão e pulado comigo, transformando minhas lágrimas em sorrisos e em memórias maravilhosas que levo comigo para todo lugar.

À Ana Beatriz, cuja amizade tem me guiado há 12 anos, sem a qual não teria sido possível chegar até aqui hoje.

Ao meu padrinho Ricardo e à minha madrinha Alline, por terem acreditado em mim e me oferecido sua casa, sempre me tratando como sua filha. Ao meu primo Bento, que de tanto amor se tornou irmão.

Por fim, e mais importante, às duas pessoas que mais amo no mundo, meus pais Márcia e Arley, para quem nunca vou ter palavras o suficiente para agradecer por tudo que fizeram e fazem por mim. Minhas conquistas sempre serão dedicadas a vocês, mas a maior delas foi poder chamar os dois de meus pais.

RESUMO

COSTA, Giovanna Vittória Gaglianone Saraiva. **Encapsulação do extrato dos resíduos de uva por gelificação iônica.** Rio de Janeiro, 2025. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Alimentos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2025.

A produção de vinho gera grandes volumes de resíduos agroindustriais, sendo o principal deles o bagaço, com 17 kg a cada 100 litros de vinho tinto produzido. Esse resíduo é rico em compostos fenólicos com importantes propriedades bioativas, mas sua aplicação na forma livre em alimentos e bebidas é limitada pela baixa estabilidade frente a diversos fatores ambientais. A encapsulação por gelificação iônica, que se baseia na capacidade de formação de géis por meio da interação entre polímeros aniônicos e íons multivalentes, pode contornar esse obstáculo. Apesar de ser simples e de baixo custo, essa técnica apresenta como limitação a difusão de compostos hidrossolúveis para o meio externo. Diante disso, este trabalho avaliou a influência da combinação de alginato de sódio com isolado proteico do soro do leite (WPI), gelatina, pectina e goma arábica nas concentrações de 2,5% e 5% (m/v), na eficiência de encapsulação de compostos fenólicos, antocianinas e capacidade antioxidante de esferas produzidas por gelificação iônica a partir do extrato do bagaço da uva *Syrah*. Os resultados mostraram que as esferas com WPI a 2,5% apresentaram as maiores eficiências de encapsulação de antocianinas (62,24%), compostos fenólicos (49,51%) e maior capacidade antioxidante retida (42,64% para ABTS e 49,22% para DPPH). A formulação com pectina a 2,5% também se destacou, com eficiência de encapsulação de compostos fenólicos de 41,64%. Em contrapartida, as esferas com gelatina e goma arábica apresentaram desempenho inferior, com menores eficiências de encapsulação e baixa capacidade antioxidante retida. A formulação controle apresentou a menor eficiência de encapsulação de compostos fenólicos (22,18%). Os resultados evidenciaram que a combinação de alginato de sódio com biopolímeros influencia significativamente a eficiência de encapsulação de compostos fenólicos, tendo a formulação com 2,5% de WPI se destacado como a melhor opção entre as avaliadas. Esses achados reforçam o potencial da encapsulação como estratégia para valorizar resíduos do bagaço de uva.

Palavras-chave: Encapsulamento. Compostos fenólicos. Bagaço de uva.

ABSTRACT

COSTA, Giovanna Vittória Gaglianone Saraiva. **Encapsulação do extrato dos resíduos de uva por gelificação iônica.** Rio de Janeiro, 2025. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Alimentos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2025.

Wine production generates large volumes of agro-industrial waste, the main one being grape pomace, with about 17 kg produced for every 100 liters of red wine. This residue is rich in phenolic compounds with important bioactive properties, but its application in free form in foods and beverages is limited due to its low stability when exposed to various environmental factors. Ionic gelation encapsulation, which relies on the gelling capacity resulting from interactions between anionic polymers and multivalent ions, can overcome this limitation. Despite being simple and low-cost, this technique has the drawback of allowing the diffusion of water-soluble compounds into the external medium. Therefore, this study evaluated the influence of combining sodium alginate with whey protein isolate (WPI), gelatin, pectin, and gum arabic at concentrations of 2.5% and 5% (w/v) on the encapsulation efficiency of phenolic compounds, anthocyanins, and antioxidant capacity of beads produced by ionic gelation using extracts from Syrah grape pomace. The results showed that beads with 2.5% WPI achieved the highest encapsulation efficiencies for anthocyanins (62.24%) and phenolic compounds (49.51%), as well as the highest retained antioxidant capacity (42.64% for ABTS and 49.22% for DPPH). The formulation with 2.5% pectin also stood out, with a phenolic compounds encapsulation efficiency of 41.64%. In contrast, beads with gelatin and gum arabic showed lower performance, with lower encapsulation efficiencies and poor retained antioxidant capacity. The control formulation presented the lowest encapsulation efficiency for phenolic compounds (22.18%). The results demonstrated that combining sodium alginate with biopolymers significantly influences the encapsulation efficiency of phenolic compounds, with the 2.5% WPI formulation standing out as the best among those tested. These findings reinforce the potential of encapsulation as a strategy to add value to grape pomace residues.

Keywords: Encapsulation. Phenolic compounds. Grape pomace.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química básica das antocianinas.....	18
Figura 2 - Estrutura química do alginato de sódio	24
Figura 3 - Equipamento de extração por ultrassom com sistema de recirculação.....	28
Figura 4 - Processo de encapsulação por gelificação iônica.	30
Figura 5 – Esferas formadas durante gelificação iônica bem-sucedida.....	40
Figura 6 – Solução obtida a partir da formulação contendo 5% de pectina.	40
Figura 7 – Cápsulas obtidas a partir da formulação com 5% de goma arábica.....	41
Figura 8 - Comparação visual dos extratos obtidos pelas três metodologias testadas.	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Grupos substituintes formadores das principais antocianidinas encontradas.....	18
Tabela 2 - Soluções poliméricas para gelificação iônica.....	29
Tabela 3 - Caracterização dos extratos hidroetanólico e aquoso concentrado.	37
Tabela 4 - Comparação quanto às análises espectrofotométricas entre os extratos por massa seca de resíduo e por mL de extrato	38
Tabela 5 – Avaliação da formação de esferas para cada formulação.....	39
Tabela 6 - Teor de antocianinas para cada metodologia testada	42
Tabela 7 - Eficiências de encapsulação e capacidade antioxidante retida das esferas.	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABTS	2,2'-azinobis (3-etylbenzotiazolina-6-ácido sulfônico)
AGE	Ácido Gálico Equivalente
ANOVA	Análise de variância
AOAC	<i>Association of Official Analytical Chemists</i>
CAR	Capacidade Antioxidante Retida
DPPH	2,2-difenil-1-pricril-hidrazila
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
EE	Eficiência de encapsulação
TAM	Teor de antocianinas monoméricas
TCFT	Teor de compostos fenólicos totais
TE	Trolox Equivalente
WPI	Isolado proteico do soro de leite (<i>Whey Protein Isolate</i>)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL.....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DA UVA	15
3.2 COMPOSTOS BIOATIVOS.....	16
3.2.1 Compostos Fenólicos	16
3.2.2 Antocianinas.....	17
3.3 EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS	19
3.3.1 Extração assistida por ultrassom	20
3.4 ENCAPSULAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS	21
3.4.1 Gelificação iônica.....	22
3.4.1.1 Encapsulação de compostos hidrofílicos.....	23
3.4.1.2 Materiais encapsulantes.....	23
4 METODOLOGIA.....	27
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	27
4.2 OBTEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS.....	27
4.3 ENCAPSULAÇÃO POR GELIFICAÇÃO IÔNICA.....	29
4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS ESFERAS.....	31
4.4.1 Determinação de metodologia para extração de compostos.....	31
4.4.1.1 Extração utilizando solução de metanol acidificado	31
4.4.1.2 Extração utilizando solução de citrato de sódio seguida de metanol acidificado.....	31
4.4.1.3 Extração utilizando solução de EDTA seguida de metanol acidificado.....	32
4.4.2 Eficiência de encapsulação.....	32
4.5 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS REALIZADAS	33
4.5.1 Acidez total titulável.....	33
4.5.2 pH.....	33
4.5.3 Sólidos totais.....	33
4.5.4 Teor de antocianinas monoméricas	34
4.5.5 Teor de compostos fenólicos totais	34
4.5.6 Capacidade antioxidante pelo método ABTS	35

4.5.7 Capacidade antioxidante pelo método DPPH	36
4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS HIDROETANÓLICO E AQUOSO CONCENTRADO	37
5.2 GELIFICAÇÃO IÔNICA.....	39
5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS ESFERAS.....	41
5.3.1 Determinação de metodologia para extração.....	41
5.3.2 Comparaçao entre as formulações.....	43
6 CONCLUSÃO.....	47
7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	48
8 REFERÊNCIAS	49
APÊNDICE A – CURVA PADRÃO DE ÁCIDO GÁLICO.....	59
APÊNDICE B – CURVA PADRÃO DE TROLOX PARA O MÉTODO ABTS	60
APÊNDICE C – CURVA PADRÃO DE TROLOX PARA O MÉTODO DPPH.....	61

1 INTRODUÇÃO

A uva (*Vitis vinifera* L.) é uma das frutas mais cultivadas e consumidas mundialmente, reconhecida não apenas pelo seu valor nutricional, mas também por ser fonte de compostos bioativos, que apresentam importantes propriedades benéficas à saúde, como atividade antioxidante, anti-inflamatórias, cardioprotetoras e neuroprotetoras (Vitória et al., 2021). Durante o processamento industrial da uva, especialmente na produção de sucos e vinhos, uma grande quantidade de resíduos é gerada, sendo o bagaço, composto pelas cascas, sementes e polpa residual, um dos principais resíduos. Segundo dados da indústria, na produção de 100 litros de vinho tinto obtém-se 25 kg de resíduo sendo 17 kg de bagaço (Oliveira, 2012). Este bagaço é uma fonte abundante de compostos fenólicos, cuja recuperação e aproveitamento representam uma estratégia para valorizar esses resíduos e reduzir o seu impacto ambiental (Carmo, 2021; Schwartz et al., 2020).

Os polifenóis são os principais compostos encontrados no bagaço de uva, em especial as antocianinas, pigmentos naturais da classe dos flavonoides e responsáveis pela coloração vermelho-arroxeadas das uvas tintas (Damodaran; Parkin; Fennema, 2010). Apesar do grande interesse despertado por esses compostos devido às suas propriedades, sua estabilidade é limitada por fatores como pH, luz, oxigênio e temperatura, o que dificulta sua aplicação direta em alimentos (Castañeda-Ovando et al., 2009). Diante disso, técnicas promissoras vêm sendo exploradas para preservar os compostos fenólicos, entre as quais se destaca a encapsulação, que consiste no aprisionamento de substâncias em materiais encapsulantes, formando partículas que podem proteger os compostos de fatores adversos do ambiente, além de possibilitar sua liberação controlada em matrizes alimentares ou farmacêuticas (Gharsallaoui et al., 2007; Raddatz; Menezes, 2021).

Entre as diversas técnicas disponíveis para encapsulação, a gelificação iônica é uma das abordagens estudadas para esse fim, principalmente pela sua simplicidade. Trata-se de uma técnica de encapsulação baseada na formação de redes poliméricas em meio aquoso, por meio da interação entre polímeros aniônicos, como o alginato de sódio e cátions divalentes, como o cloreto de cálcio. Essa metodologia apresenta vantagens como baixa temperatura de operação, baixo custo e utilização de materiais biocompatíveis (Burey et al., 2008; Menezes; Silva; Furtado, 2020).

Apesar das vantagens, a gelificação iônica apresenta uma limitação importante: a difusão de compostos hidrossolúveis para o meio externo durante o processo de encapsulação, o que reduz significativamente a eficiência de encapsulação, especialmente no caso de

moléculas como as antocianinas, devido à sua hidrofilicidade (Moura et al., 2017). Isso ocorre principalmente durante o gotejamento da solução polimérica no banho de gelificação, onde há um forte gradiente de concentração que favorece a migração das substâncias solúveis. Como alternativa, uma estratégia promissora para mitigar esse problema é o preenchimento dos poros das esferas com biopolímeros adicionais, capazes de formar uma matriz mais densa ou complementar, diminuindo a porosidade e restringindo a liberação prematura dos compostos ativos (Belscak-Cvitanovic et al., 2015; Norkaew et al., 2019). Diferentes materiais vêm sendo testados com esse propósito, possibilitando melhorias na proteção dos compostos bioativos - especialmente das antocianinas e outros compostos fenólicos solúveis em água - e na funcionalidade das esferas (Kurozawa; Hubinger, 2017). Entre os materiais mais testados para reduzir a perda por difusão, destacam-se polissacarídeos como amido, inulina, goma arábica, maltodextrina, pectina e proteínas como o isolado proteico de soro de leite e o caseinato de cálcio. Essa estratégia tem mostrado resultados promissores para compostos fenólicos em geral e, especificamente, para antocianinas. Por exemplo, formulações à base de whey protein, goma arábica e maltodextrina já foram empregados na encapsulação de extratos de antocianinas atingindo eficiências superiores a 82% e reduzindo a sua degradação térmica (Tao et al., 2017). Além disso, partículas formadas com pectina e whey protein têm sido utilizadas para encapsular antocianinas, aumentando a estabilidade térmica do pigmento (Arroyo-Maya; McClements, 2015). Dessa forma, a combinação de biopolímeros se destaca como uma abordagem interessante para aprimorar a estabilidade e o desempenho funcional de esferas produzidas por gelificação iônica.

Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência da combinação de alginato de sódio com diferentes biopolímeros de preenchimento (pectina, goma arábica, gelatina e WPI) na eficiência de encapsulação de compostos fenólicos, antocianinas e capacidade antioxidante de esferas produzidas por gelificação iônica a partir da extração de compostos bioativos do bagaço da uva *Syrah*.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência da combinação de alginato de sódio com diferentes biopolímeros de preenchimento (pectina, goma arábica, gelatina e WPI) na eficiência de encapsulação de compostos fenólicos, antocianinas e capacidade antioxidante de esferas produzidas por gelificação iônica a partir da extração de compostos bioativos do bagaço da uva *Syrah*.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair compostos bioativos da farinha do bagaço da uva *Syrah* por meio de extração assistida por ultrassom, utilizando solução hidroetanólica na concentração de 50%, seguida da concentração do extrato por rotaevaporação para evaporação do etanol;
- Caracterizar os extratos obtidos antes e após o processo de concentração quanto ao teor de compostos fenólicos totais, antocianinas monoméricas e capacidade antioxidante;
- Realizar a encapsulação por gelificação iônica externa por extrusão utilizando alginato de sódio como material encapsulante principal;
- Caracterizar as esferas quanto ao teor de compostos fenólicos totais, antocianinas monoméricas e capacidade antioxidante por meio da obtenção de extratos a partir das esferas;
- Comparar os biopolímeros gelatina, pectina, goma arábica e WPI em combinações com alginato de sódio, em diferentes concentrações, quanto à eficiência de encapsulação de antocianinas, compostos fenólicos e capacidade antioxidante retida.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DA UVA

A uva é uma das frutas de maior importância na economia mundial, com mais de 67 milhões de toneladas ao ano, cultivada principalmente na variedade *Vitis vinifera* que é a mais utilizada para a produção de vinho (Oliveira, 2012). Entre as variedades dessa espécie da uva está a cultivar de uva *Syrah*, cultivada há séculos na França (Silva et al., 2009). No Brasil, sua produção é destaque na região do Vale do São Francisco, sendo uma das mais utilizadas na produção de vinhos tintos e rosados devido ao seu potencial vitícola (Barbará, 2019). Essa cultivar foi obtida a partir das variedades *Mondeuse Blanche* e *Dureza*, produzindo cachos de tamanho pequeno a médio, com bagas pequenas e vinhos de cor intensa e grande qualidade ao atingir maturação completa (Girardello, 2012).

Durante a produção de vinho, são gerados resíduos subutilizados – geralmente destinados à ração animal ou adubo – que frequentemente são descartados sem tratamento adequado, acarretando impactos ambientais. O principal resíduo gerado é o bagaço de uva, composto por polpa residual, cascas, engaços e sementes, sendo responsável por 25 a 35% do peso total de uva processada (Carmo, 2021; Schwartz et al., 2020).

O bagaço de uva é fonte de uma grande variedade de compostos bioativos, especialmente compostos fenólicos, concentrados principalmente nas sementes e cascas, que embora contribuam para a qualidade das uvas e apresentem bioatividade em humanos, apresentam ação fitotóxica e antibacteriana, dificultando seu descarte ou uso direto como adubo ou ração (Campos et al., 2024; Gruz et al., 2013). A composição do bagaço de uva é dependente de fatores como processo de fabricação, plantio e variedade da uva (Antonić et al., 2020). Estima-se que apenas 30% a 40% dos compostos bioativos presentes nas uvas sejam transferidos para o vinho durante o processo de vinificação, permanecendo a maior parte desses compostos no bagaço (Karastergiou et al., 2024). Devido à sua composição, o bagaço de uva é amplamente adequado para aplicação em diversos processos, especialmente na extração de antocianinas, flavonóis, ácidos fenólicos e resveratrol (Ferrari et al., 2019). Os compostos mais importantes do bagaço da uva são as fibras alimentares, os compostos fenólicos e os minerais. Dentre eles, os compostos fenólicos são os principais responsáveis pelo potencial antioxidante do bagaço, exercendo efeitos benéficos à saúde (Averilla et al., 2019).

Além do potencial benéfico, o aproveitamento do bagaço para extração de antocianinas também pode ser realizado com o intuito de reduzir o uso de corantes artificiais, conferindo valor agregado a esse resíduo (Carmo, 2021; Futigami, 2021). Dessa forma, pesquisas que

viabilizem o aproveitamento do bagaço de uva para a obtenção de compostos bioativos podem resultar em ganhos econômicos significativos, além de contribuírem para a redução do impacto ambiental (Gruz et al., 2013; Oliveira, 2012; Vanderlei; Quadros; Sá, 2020).

3.2 COMPOSTOS BIOATIVOS

Compostos bioativos são substâncias não nutricionais que possuem potencial antioxidante, atuando no impedimento da formação de radicais livres e na desaceleração dos processos oxidativos em organismos vegetais e animais. Além da atividade antioxidante, os compostos bioativos podem atuar auxiliando na prevenção de várias doenças como câncer, diabetes, hipertensão, mal de Alzheimer e doenças cardiovasculares. Naturalmente presente em diversas espécies vegetais, os compostos bioativos podem ser classificados em três grupos de acordo com sua estrutura química: terpenos, alcaloides e compostos fenólicos (Ramos et al., 2021). Dentre esses, os compostos fenólicos são os majoritariamente encontrados na uva e no bagaço resultante da produção vinícola, sendo amplamente estudados pelo seu potencial funcional (Gonçalves, 2020).

3.2.1 Compostos Fenólicos

Os compostos fenólicos são uma classe diversa de metabólitos secundários bioativos que possuem um anel aromático com um ou mais substituintes hidroxílicos, podendo apresentar propriedades antioxidantes, antimicrobianas e anti-inflamatórias (Al Mamari, 2021; Angelo; Jorge, 2007). Eles apresentam uma grande diversidade de estruturas, incluindo moléculas relativamente simples tais como ácidos fenólicos e outras estruturas mais complexas, os polifenóis como estilbenos, flavonoides e polímeros derivados desses grupos (Cheynier, 2012).

Quanto à sua classificação, os compostos fenólicos também podem ser agrupados conforme sua solubilidade: os hidrossolúveis, como ácidos fenólicos, flavonoides e quinonas, e os compostos de baixa solubilidade em água, como taninos condensados e ligninas (Rispail; Morris; Webb, 2005).

Esses compostos estão amplamente distribuídos no reino vegetal. Em alimentos, contribuem para características como cor, adstringência, aroma e estabilidade oxidativa. No entanto, suas propriedades antioxidantes têm ganhado destaque, promovendo uma nova perspectiva sobre os potenciais benefícios que esses compostos podem oferecer à saúde humana (Oliveira, 2012). Entre as frutas, a uva é uma das maiores fontes de compostos fenólicos. Os

principais fenólicos presentes na uva são os flavonoides, os estilbenos, os ácidos fenólicos e os taninos (Malacrida; Motta, 2005).

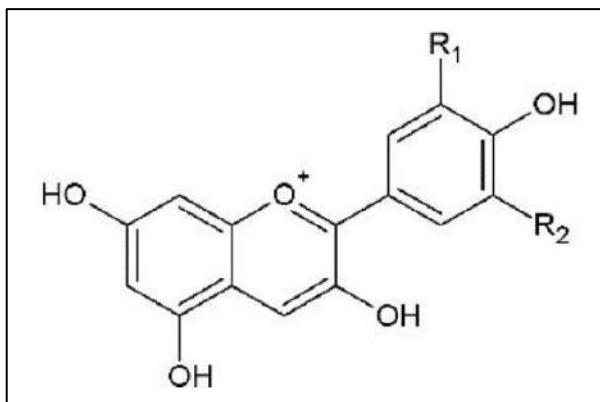
Estudos indicam que após o processamento das uvas para produção de vinho, cerca de 70% dos compostos fenólicos presentes na uva permanecem concentrados no bagaço, evidenciando o potencial desse resíduo como fonte de compostos bioativos, o que tem aumentado o interesse de sua utilização pelas indústrias farmacêutica, de alimentos e de cosméticos (Ratnasooriya; Rupasinghe, 2012).

Entretanto, embora reconhecidos por seu potencial bioativo, os compostos fenólicos extraídos do bagaço da uva apresentam características que dificultam sua aplicação direta em alimentos como suscetibilidade à oxidação e baixa estabilidade frente a fatores ambientais como luz, oxigênio, temperatura, pH e atividade enzimática. Diante disso, é essencial o desenvolvimento de estratégias que promovam a proteção e estabilidade dos extratos ricos em compostos fenólicos do bagaço de uva proveniente da produção de vinhos (Freitas; Vasconcelos, 2022; Gonçalves, 2020).

3.2.2 Antocianinas

As antocianinas constituem o maior grupo de pigmentos solúveis em água presentes no reino vegetal e pertencem à classe dos flavonoides, um importante subgrupo dos compostos fenólicos. Esses pigmentos são responsáveis por uma ampla variedade de colorações nas plantas, incluindo tons de azul, roxo, violeta, magenta, vermelho e laranja (Damodaran; Parkin; Fennema, 2010). Eles desempenham um papel importante na atração de animais, favorecendo, assim, a dispersão de sementes e a polinização. Além disso, ao absorverem luz, contribuem para a proteção das plantas contra danos causados pela radiação ultravioleta (Castañeda-Ovando et al., 2009).

A estrutura química básica das antocianinas é composta pelo cátion flavilium (2-fenilbenzopirílio), mostrada na Figura 1. As antocianinas são moléculas formadas pela ligação de uma antocianidina - também chamada de aglicona - a um ou mais grupos de açúcar e, em muitos casos, a grupos de ácidos orgânicos (Kyle; Duthie, 2006). Enquanto as antocianidinas correspondem à forma aglicona, ou seja, sem a presença de açúcares ligados, a adição desses grupos glicosídicos às antocianidinas gera as antocianinas, que apresentam maior solubilidade em água e estabilidade química. Além disso, a glicosilação influencia as propriedades de cor das antocianinas, resultando em tonalidades distintas que variam conforme o tipo e a posição dos açúcares ligados à molécula (Castañeda-Ovando et al., 2009; Huang et al., 2021).

Figura 1 - Estrutura química básica das antocianinas.

Fonte: Pascual-Teresa; Sanchez-Ballesta, 2008

Mais de 90% das antocianinas encontradas na natureza são formadas a partir de apenas seis antocianidinas: pelargonidina, cianidina, delfnidina, peonidina, petunidina e malvidina (Rein, 2005). Essas antocianidinas diferenciam-se entre si pela variação nos grupos hidroxila e metoxila ligados aos anéis aromáticos, o que influencia diretamente a cor e a estabilidade das antocianinas formadas (Oancea; Linn, 2018). Na Tabela 1, estão dispostos os grupos substituintes R1 e R2 que compõem as seis antocianidinas.

Tabela 1 - Grupos substituintes formadores das principais antocianidinas encontradas.

Antocianidina	R₁	R₂
Pelargonidina	H	H
Cianidina	OH	H
Delfnidina	OH	OH
Peonidina	OCH ₃	H
Petunidina	OCH ₃	OH
Malvidina	OCH ₃	OCH ₃

Fonte: Adaptado de Vieira, 2015

Um dos principais motivos para o interesse no estudo e na incorporação de antocianinas está em suas diversas atividades biológicas benéficas, como atividade antioxidante, atividade antidiabética, antiobesidade, antimicrobiana, comportamento anticancerígeno, efeito cardioprotetor, hepatoprotetor e neuroprotetor (Yüçetepe et al., 2024). Contudo, para que as antocianinas possam exercer plenamente essas atividades biológicas e benefícios à saúde, é fundamental compreender e garantir sua estabilidade, uma vez que as antocianinas são compostos sensíveis e instáveis quando isolados, o que as torna suscetíveis à degradação. Geralmente apresentam maior estabilidade sob condições ácidas, porém podem se degradar por diversos mecanismos, iniciando com perda da cor, seguida pela formação de coloração marrom e de produtos insolúveis. A estabilidade dessas moléculas é influenciada por vários fatores,

como pH, temperatura, presença de oxigênio, estrutura química, concentração, exposição à luz, copigmentação, solventes, interação com enzimas, outros flavonoides, proteínas e íons metálicos (Guimarães, 2019; Rein, 2005).

As uvas tintas (*Vitis vinifera L.*) destacam-se como fonte de antocianinas concentradas na casca e que têm sido amplamente estudadas (Loarce et al., 2021). As antocianinas majoritariamente encontradas nas uvas são a malvidina-3-glicosídio, petunidina-3-glicosídio, cianidina-3-glicosídio, delphinidina-3-glicosídio, peonidina-3-glicosídio (Futigami, 2021). Considerando as antocianinas presentes na casca das uvas tintas, o bagaço gerado durante o processamento do fruto constitui uma fonte significativa desses compostos bioativos. O uso do bagaço da uva proveniente da produção de vinho representa um dos melhores exemplos de fonte de antocianinas para a produção industrial de corante natural (Vieira, 2015). O estudo da estabilidade e extração dessas antocianinas no bagaço é fundamental para viabilizar seu reaproveitamento em aplicações alimentícias, farmacêuticas e cosméticas, promovendo a valorização do resíduo.

Diante da sensibilidade das antocianinas a diversos fatores que comprometem sua estabilidade, torna-se imprescindível o desenvolvimento e a otimização de métodos eficazes de extração que minimizem a degradação desses compostos durante o processo (Cacace; Mazza, 2003; Tan et al., 2020). Além disso, diferentes técnicas de encapsulação têm sido amplamente exploradas para proteger as antocianinas contra agentes ambientais adversos, como luz, oxigênio e variações de pH, garantindo a preservação de suas propriedades funcionais e facilitando sua aplicação em diferentes matrizes alimentícias, farmacêuticas e cosméticas (Ijod et al., 2024; Mohammadalinejhad; Kurek, 2021). Assim, a combinação de estratégias adequadas de extração e encapsulação é fundamental para potencializar o aproveitamento das antocianinas extraídas do bagaço da uva, assegurando sua estabilidade e eficácia (Silva et al., 2024; Valduga et al., 2008).

3.3 EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS

Os processos de extração são sequências de operações unitárias fundamentais na obtenção de compostos bioativos. Essas operações envolvem transferência de massa e têm como objetivo separar compostos específicos de uma matriz sólida ou líquida por meio de métodos químicos, físicos ou mecânicos. De modo geral, existem três tipos básicos de processos de extração: extração sólido-líquido, extração líquido-líquido e extração gás-líquido - sendo a escolha da técnica dependente das características tanto da matriz quanto dos compostos a serem

extraídos, influenciando diretamente na qualidade e composição final do extrato (Oliveira, 2012; Tzia; Liadakis, 2003).

A extração é uma etapa fundamental no isolamento e identificação dos compostos fenólicos presentes no bagaço de uva. Esses métodos podem ser divididos em duas categorias principais: técnicas de extração convencionais e técnicas de extração alternativas. O método convencional de extração de compostos fenólicos a partir do bagaço de uva é a extração sólido-líquido, que se baseia na interação entre o material sólido e o solvente, permitindo a solubilização e a separação dos compostos presentes na matriz (Barba et al., 2016). Os solventes mais utilizados nesse tipo de extração são água, acetona, etanol e metanol (Grape et al., 2022).

Embora amplamente utilizados, os processos convencionais apresentam desvantagens consideráveis como o longo tempo necessário para a extração, custos elevados principalmente devido ao grande volume de solventes utilizados, baixo rendimento dos compostos de interesse causado pela degradação térmica ao longo do tempo, além de práticas inadequadas de descarte e reciclagem dos solventes (Wang; Weller, 2006).

Diante disso, o estudo de novas abordagens para extrair compostos fenólicos do bagaço de uva tem sido amplamente incentivado (Silva et al., 2024). Técnicas alternativas como a extração assistida por ultrassom, a extração com fluido supercrítico, a extração assistida por micro-ondas, a extração com uso de campos elétricos pulsados e a extração acelerada por solvente apresentam maior eficiência, exigem menos tempo de processamento, reduzem custos operacionais e garantem maior pureza das moléculas extraídas (Castellanos-Gallo et al., 2022). Entre elas, a extração assistida por ultrassom tem ganhado destaque por ser uma técnica que intensifica o processo, permitindo a obtenção de altas taxas de extração em tempos reduzidos (Silva; Garcia; Franciscato, 2016).

3.3.1 Extração assistida por ultrassom

A extração assistida por ultrassom é considerada uma técnica alternativa promissora para a obtenção de compostos bioativos, especialmente fenólicos (Barba et al., 2016; Futigami, 2021). O princípio fundamental da técnica está relacionado ao fenômeno da cavitação acústica, que ocorre quando ondas ultrassônicas são aplicadas ao meio extrator, por meio de um banho ultrassônico ou de uma sonda ultrassônica (Thilakarathna et al., 2023). Durante esse processo, microbolhas formam-se no líquido e colapsam violentamente, gerando altas pressões e temperaturas localizadas que promovem a ruptura das paredes celulares da matriz vegetal. Essa desestruturação celular facilita a difusão dos compostos intracelulares para o meio extrator, promovendo maior penetração do solvente, melhor transferência de massa e,

consequentemente, extração mais eficiente dos compostos de interesse (Barba et al., 2016; Futigami, 2021).

As frequências utilizadas na aplicação do ultrassom variam conforme a finalidade. A faixa de ultrassom de potência (20–100 kHz) é a mais comum em processos de extração de compostos bioativos e é capaz de gerar bolhas de cavitação maiores, que ao implodirem causam danos intensos às estruturas celulares, aumentando a taxa de extração (Castellanos-Gallo et al., 2022).

A extração assistida por ultrassom apresenta diversas vantagens em relação aos métodos convencionais: maior penetração do solvente no material celular, redução do tempo de processamento e de residência, maiores rendimentos, baixo consumo de solventes e emulsificantes, extração eficiente de componentes sensíveis ao calor considerando o controle da temperatura, menor consumo energético durante o processamento e, consequentemente, um processo mais sustentável e economicamente vantajoso (Roselló-Soto et al., 2016).

Diversos estudos têm investigado a extração assistida por ultrassom aplicada aos compostos bioativos presentes no bagaço de uva. Essa técnica tem se destacado como uma abordagem promissora para a recuperação eficiente desses compostos, possibilitando a obtenção de extratos com maior rendimento e menor consumo de solventes em comparação aos métodos convencionais. (González et al., 2020; González-Centeno et al., 2015; Mazza, 2017a).

3.4 ENCAPSULAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS

Os compostos bioativos, apesar de apresentarem propriedades benéficas para a saúde, podem ser caracterizados por sua baixa estabilidade quando expostos a fatores ambientais adversos, como luz, oxigênio, umidade, calor e variações de pH. Essa instabilidade pode comprometer sua funcionalidade, biodisponibilidade e vida útil, limitando sua aplicação em produtos alimentícios, farmacêuticos e cosméticos. Nesse contexto, a encapsulação surge como uma técnica eficaz para proteger esses compostos, revestindo-os com materiais encapsulantes que formam uma barreira física contra agentes degradantes. Além de aumentar a estabilidade, a encapsulação possibilita o controle da liberação dos bioativos no local e tempo desejados, melhora a biodisponibilidade e pode mascarar sabores ou odores indesejáveis (Brasileiro, 2011; Raddatz; Menezes, 2021). Dessa forma, a encapsulação representa uma estratégia inovadora e promissora para viabilizar o uso eficiente e seguro dos compostos bioativos em diversas aplicações industriais.

A encapsulação é uma técnica na qual substâncias em estado sólido, líquido ou gasoso são revestidas por um agente encapsulante, resultando na formação de partículas que promovem

a proteção e a estabilização do composto ativo, além de possibilitar sua liberação controlada em um produto desejado. Para isso, a escolha do agente encapsulante é uma etapa crucial do processo e deve considerar as propriedades físico-químicas do composto a ser protegido, a aplicação pretendida e o método de encapsulação utilizado (Đorđević et al., 2014; Fávaro-Trindade; Pinho; Rocha, 2008; Suave et al., 2006).

Diversos métodos são utilizados para encapsulação, que podem ser divididos em três grupos principais: métodos físicos, físico-químicos e químicos. Entre os métodos físicos destacam-se a secagem por atomização, liofilização, extrusão e leito fluidizado. Os métodos físico-químicos incluem a coacervação simples ou complexa, emulsificação seguida de evaporação do solvente e gelificação iônica. Já os métodos químicos abrangem a polimerização interfacial e a inclusão molecular (Aguilar et al., 2015; Kurozawa; Hubinger, 2017b). A gelificação iônica, em particular, tem ganhado destaque por ser uma técnica simples, versátil e de baixo custo, além de ser altamente adequada para compostos sensíveis, já que ocorre em condições brandas de temperatura e não necessita de intensa agitação (Menezes; Silva; Furtado, 2020).

3.4.1 Gelificação iônica

A gelificação iônica é uma técnica amplamente utilizada para a encapsulação de compostos bioativos, baseada na capacidade de formação de géis por meio da interação entre polímeros aniónicos, como alginato e pectina, e íons multivalentes, geralmente cálcio. A estrutura tridimensional do gel permite o aprisionamento do ativo e o controle da sua liberação, a qual é influenciada pela porosidade da matriz e pelo tamanho das partículas (Aguilar et al., 2015; Kurozawa; Hubinger, 2017b). A gelificação iônica é amplamente utilizada para encapsulação de probióticos, óleos essenciais e compostos farmacêuticos, devido à sua capacidade de proteger os materiais encapsulados e preservar sua viabilidade e funcionalidade (Burey et al., 2008; Patil et al., 2010).

Existem dois tipos principais de gelificação iônica: interna e externa. Na gelificação interna, os íons responsáveis pela formação da rede de gel estão presentes dentro da solução polimérica, liberados por redução de pH, enquanto na gelificação externa, a solução polimérica é gotejada em uma solução contendo os íons reticulantes, formando o gel a partir da superfície para o interior da partícula (Aranha, 2015). A gelificação iônica externa é o mecanismo mais utilizado, por se tratar de um processo mais simples e direto, que dispensa o uso de um agente iniciador de gelificação, ao contrário da gelificação iônica interna (Kurozawa; Hubinger, 2017a).

Os principais métodos de produção de partículas por gelificação iônica são a extrusão e a atomização, sendo a extrusão o mais amplamente utilizado. Nesse método, a solução polimérica contendo o composto ativo é gotejada em uma solução de íons reticulantes, por meio de uma agulha com ou sem controle de vazão. Já na atomização, o ar comprimido é utilizado para misturar-se à solução a ser encapsulada, forçando sua passagem por um orifício de diâmetro específico (Patil et al., 2010).

3.4.1.1 Encapsulação de compostos hidrofílicos

A gelificação iônica apresenta vantagens por não necessitar de temperatura controlada e solventes orgânicos, caracterizando-a como um método brando (Patil et al., 2010). Trata-se de uma excelente técnica para encapsular emulsões e, neste sentido, permite a encapsulação tanto de compostos hidrofílicos quanto hidrofóbicos (McClements, 2017). Entretanto, essa técnica apresenta uma limitação no que tange a encapsulação de compostos hidrofílicos, como as antocianinas e outros compostos fenólicos. A matriz do hidrogel é porosa, possibilitando a difusão rápida e fácil da água e/ou outros fluidos para dentro e para fora da matriz da partícula. Esse fenômeno pode resultar em menor eficiência de encapsulamento e menor capacidade de retenção dos compostos ativos no interior das partículas, comprometendo a liberação controlada da substância encapsulada (Aranha, 2015; Sampaio, 2018).

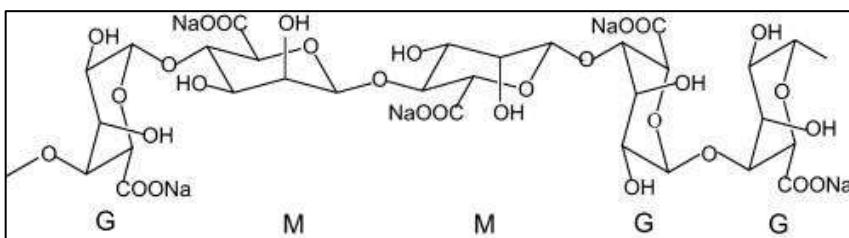
Para contornar esse desafio, uma estratégia é o preenchimento da matriz gelificada com polímeros adicionais, como polissacarídeos ou proteínas, que aumentam a densidade e viscosidade da rede polimérica. Esse reforço estrutural reduz a porosidade do gel, melhorando a capacidade de retenção e proteção das antocianinas contra a lixiviação e a degradação, além de contribuir para o controle da liberação dos compostos bioativos durante o armazenamento e aplicação (Guena, 2019; Oliveira, 2020).

3.4.1.2 Materiais encapsulantes

Uma encapsulação eficiente é dependente do desempenho do agente encapsulante utilizado. Entre os diversos materiais disponíveis, o alginato de sódio destaca-se por sua ampla utilização, devido à sua biocompatibilidade, biodegradabilidade e propriedades gelificantes (Leong; Tan; Nyam, 2016; Menezes; Silva; Furtado, 2020). O alginato é um polissacarídeo formado por monômeros de ácido manurônico (bloco M) e ácido gulurônico (bloco G) organizados com um padrão irregular (Figura 2), sendo extraído principalmente de algas marrons, como *Macrocystis pyrifera*, *Laminaria digitata* e *Laminaria saccharina* (Simpson et

al., 2003). Trata-se de um dos materiais mais empregados como agente encapsulante, pois forma uma matriz versátil, de baixo custo, de boa disponibilidade no mercado, biocompatível e não tóxica, capaz de proteger componentes ativos sensíveis a fatores como calor, pH e oxigênio, comuns durante o processamento e armazenamento de alimentos (Pasin; Azón; Garriga, 2012).

Figura 2 - Estrutura química do alginato de sódio



Fonte: (Yang; Xie; He, 2011).

As partículas produzidas com alginato são porosas, mas esta característica pode ser reduzida com a adição de outro biopolímero, como polissacarídeos ou proteínas, melhorando as propriedades de proteção dos compostos encapsulados ao reduzir a porosidade da matriz (Rocha, 2017; Tello et al., 2015). Uma variedade de biopolímeros tem sido investigada para exercer a função de combinação com o alginato visando preencher a matriz gelificada. Dentre estes é possível citar a pectina, a gelatina, a goma arábica e o isolado proteico de soro de leite.

A pectina é um polissacarídeo natural amplamente presente nas paredes celulares das plantas, onde exerce papel fundamental no reforço da estrutura básica de celulose, contribuindo para a firmeza e integridade dos tecidos vegetais. A extração da pectina é geralmente realizada a partir do bagaço de maçã e da casca de frutas cítricas, sob condições ácidas (Aranha, 2015; Cindio; Gabriele; Lupi, 2015). É reconhecida por sua não toxicidade e versatilidade, sendo amplamente utilizada como agente gelificante, estabilizador e espessante em indústrias alimentícias e farmacêuticas (Sampaio, 2018). As propriedades eletrostáticas da pectina e sua capacidade de formar géis conferem-lhe excelentes características para atuar como material encapsulante na formação de esferas. Em particular, a pectina pode atuar sinergicamente com outros polissacarídeos, como o alginato, modificando a porosidade da matriz gelificada e influenciando o perfil de liberação dos compostos bioativos encapsulados, consequentemente aumentando a sua eficiência de encapsulação (Rodrigues et al., 2015; Sandoval-Castilla et al., 2010).

A gelatina é uma proteína obtida pela hidrólise parcial do colágeno. A sua elevada utilização se deve ao fato da sua produção ser relativamente econômica, por existir uma fonte de matéria-prima considerável e pelas propriedades reológicas, tais como formação de gel. Os

géis de gelatina especialmente para concentrações superiores a 2% são pouco sensíveis a variações de força iônica e pH entre 4 e 9 (Vaniski; Corti; Drunkler, 2017). A gelatina é utilizada na encapsulação pelas propriedades de formação de filme e emulsificação. Suas propriedades de gel como força, ponto de fusão e viscosidade vão depender da fonte, das condições de processamento, da matéria-prima, da concentração da gelatina, do pH e do tempo (Burey et al., 2008). Nesse contexto, a combinação com outros biopolímeros, como o alginato, tem se mostrado promissora: estudos apontam um efeito sinérgico entre gelatina e alginato, capaz de melhorar as propriedades reológicas de misturas aquosas desses biopolímeros, superando limitações observadas quando usados isoladamente (Goudoulas; Germann, 2017; Voronko; Derkach; Izmailova, 2002).

A goma arábica, também conhecida como goma acácia, é um polissacarídeo composto por uma mistura de sais — incluindo íons de cálcio, magnésio e potássio — derivado do ácido arábico e extraído principalmente das espécies de árvores *Acacia senegal* e *Acacia seyal*. Trata-se de um polímero solúvel em água, levemente ácido, atóxico e com cerca de 2% de proteína em sua composição. Essa fração proteica é responsável pela excelente capacidade emulsificante da goma, característica que a torna adequada para aplicações em encapsulação. Tendo em vista essas vantagens, a goma arábica é amplamente utilizada na indústria de alimentos. No entanto, seu uso pode ser restrinido pelo alto custo e por questões relacionadas à sua disponibilidade no mercado (Li et al., 2009; Marfil, 2014a).

As proteínas do soro de leite são valorizadas por suas diversas propriedades funcionais, incluindo emulsificação, gelatinização, formação de espuma, viscosidade e alto valor nutricional, destacando-se como fonte de aminoácidos essenciais. Durante a produção de queijo ou caseína, o soro contém aproximadamente 93% de água e apenas cerca de 0,6% de proteína. Tendo em vista essa composição e visando viabilizar sua utilização como ingrediente funcional, o soro passa por processos de concentração, como ultrafiltração e diafiltração, e purificação por troca iônica, sendo classificado conforme seu teor proteico, o que determina sua aplicação em diferentes produtos. Dentre os produtos obtidos após a aplicação dos processos de concentração, o isolado proteico de soro de leite, ou *whey protein isolate* (WPI), possui o maior teor de proteína — cerca de 90% — e teor reduzido de lactose e minerais — 1% e 3%, respectivamente. Esse elevado teor proteico permite sua ampla aplicação em laticínios, panificações, carnes, doces e como fonte proteica em suplementos (Azevedo, 2013; Chen et al., 2023).

Por ser derivado de um subproduto abundante da indústria de queijos e por apresentar a capacidade de formar emulsões e hidrogéis gastrorresistentes, o WPI tem despertado crescente interesse em pesquisas, tanto no contexto das indústrias farmacêutica e alimentícia quanto em

outras áreas (Fernandes, 2010; Lara, 2022). Nesse contexto, o WPI tem sido investigado como material de parede para encapsulação. Além disso, estudos também indicam que a combinação de WPI com polissacarídeos como alginato e pectina pode resultar em complexos com propriedades reológicas e térmicas aprimoradas, aumentando a estabilidade e funcionalidade das esferas (Han et al., 2020; Wagoner; Vardhanabutti; Foegeding, 2016).

De forma geral, a literatura destaca melhorias na eficiência de encapsulação de compostos fenólicos hidrossolúveis por meio da combinação de diferentes biopolímeros. Estudos com polissacarídeos e proteínas indicam que seu uso combinado pode preencher porosidades, modificar a estrutura das esferas formadas e criar barreiras físicas que restringem a difusão de compostos hidrossolúveis, aumentando a eficiência de encapsulação (Córdoba et al., 2013; Hosseini et al., 2014). Essa abordagem já mostrou ganhos importantes para compostos fenólicos em geral, elevando a retenção de polifenóis de extratos vegetais e retardando sua liberação em meios simulando condições digestivas (Belscak-Cvitanovic et al., 2015; Stojanovic et al., 2012). No caso das antocianinas, que apresentam elevada solubilidade em água e baixa estabilidade, a aplicação de formulações combinando diferentes biopolímeros também tem demonstrado resultados positivos, com exemplos de encapsulação de extratos de frutas ricas em antocianinas como sabugueiro e mirtilo, alcançando eficiências superiores a 80% (Stănciuc et al., 2018; Tao et al., 2017). No caso específico do bagaço de uva, ainda são escassos os estudos que apliquem essa estratégia em processos de gelificação iônica, o que evidencia o potencial inexplorado da técnica para a encapsulação de compostos hidrofílicos presentes nesse resíduo agroindustrial e destaca a importância de novas pesquisas para ampliar o conhecimento sobre o tema.

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

O resíduo da uva Syrah utilizado nesse trabalho é oriundo do processo de produção de vinho tinto. O resíduo foi fornecido pela Vinícola Inconfidência, localizada no município de Petrópolis – Rio de Janeiro.

Os materiais utilizados no processo de gelificação iônica incluíram alginato de sódio (Sigma-Aldrich, EUA), goma arábica (Sigma-Aldrich, EUA), pectina cítrica (Vetec, Brasil) e cloreto de cálcio (Vetec, Brasil). O isolado proteico do soro de leite foi fornecido pelo Laboratório de Bioquímica Nutricional e de Alimentos da Universidade Federal do Rio de Janeiro. A gelatina utilizada foi do tipo em pó, incolor e sem sabor, de grau alimentício, da marca comercial Dr. Oetker (Brasil).

4.2 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS

Previamente à extração, o bagaço foi submetido à secagem em secador de bandejas a 60 °C por 24 horas. Em seguida, foi moído em moinho de martelo (Mill 3000) até a obtenção de uma farinha. O material seco e moído foi utilizado no processo de extração assistida por ultrassom.

A extração assistida por ultrassom foi realizada por irradiação ultrassônica usando um processador de ultrassom de alta intensidade modelo UIP1000hdT (HielscherUltrasonics, Teltow, Alemanha). O ultrassom foi equipado com sistema de recirculação para manutenção da temperatura a 10°C, contendo uma bomba, célula de extração e um sonotrodo BS2d18 com área da cabeça de 2,5 cm² (Figura 3). As condições do processo adotadas foram a velocidade da bomba de 1725 rpm, a potência de 320 W e o tempo de 90 minutos. A razão sólido:líquido foi fixada em 1:20 (m/v) e a concentração de etanol na solução extratora em 50% (v/v), definida de acordo com a literatura (Bucić-Kojić et al., 2009; Mazza, 2017; Rockenbach et al., 2008).

Figura 3 - Equipamento de extração por ultrassom com sistema de recirculação



Fonte: Autoria própria

O extrato hidroetanólico obtido foi submetido à centrifugação (Thermo Scientific, modelo Sorvall Legend RT+) a 4500 rpm durante 15 minutos. Em seguida, o sobrenadante foi recolhido e concentrado em rotaevaporador (IKA, modelo RV 10 digital V) a 40°C e 20 rpm, até a completa evaporação do etanol, resultando no extrato aquoso concentrado.

O extrato hidroetanólico e o extrato aquoso concentrado foram caracterizados quanto à acidez total titulável, ao pH, ao teor de sólidos totais, ao teor de antocianinas monoméricas, ao teor de compostos fenólicos totais e à capacidade antioxidante pelos métodos ABTS e DPPH.

Para a análise de antocianinas monoméricas, aproximadamente 1,0g do extrato hidroetanólico e 0,5g do extrato aquoso concentrado foram pesados em triplicata em tubos Falcon. Alíquotas de 0,5 mL de cada extrato foram diluídas em 4,5 mL dos tampões pH 1,0 (solução de cloreto de potássio acidificada com HCl) e pH 4,5 (solução de acetato de sódio acidificada com HCl).

Para a análise de compostos fenólicos totais, o extrato hidroetanólico foi diluído na proporção de 1:10 com a mesma solução utilizada na extração (etanol a 50%) e o extrato aquoso concentrado foi diluído na proporção de 1:20 com água destilada. Após a diluição, procedeu-se à quantificação dos compostos fenólicos totais conforme a metodologia referida.

Para a análise de capacidade antioxidante pelo método ABTS, o extrato hidroetanólico foi diluído na proporção de 1:10 com a mesma solução utilizada na extração (etanol a 50%) e o extrato aquoso concentrado foi diluído na proporção de 1:20 com água destilada. Para a análise de capacidade antioxidante pelo método DPPH, os dois extratos foram diluídos na proporção de 1:5, com etanol 50% para o extrato hidroetanólico e água destilada para o extrato

aquoso concentrado. Após a diluição, procedeu-se à quantificação da capacidade antioxidante conforme as metodologias referidas.

As diluições realizadas nos extratos foram realizadas com o objetivo de ajustar a concentração das amostras para que as leituras de absorbância se mantivessem dentro da faixa linear do espectrofotômetro, garantindo, assim, maior precisão e confiabilidade nos resultados obtidos pelas análises.

4.3 ENCAPSULAÇÃO POR GELIFICAÇÃO IÔNICA

O processo de encapsulação foi realizado utilizando a técnica de gelificação iônica externa por meio de extrusão. As soluções poliméricas foram preparadas utilizando alginato de sódio como polímero base e diferentes biopolímeros adicionais para formar as matrizes encapsulantes. Foram escolhidos como biopolímeros adicionais dois polissacarídeos (goma arábica e pectina) e duas proteínas (WPI e gelatina). Foram preparadas nove formulações diferentes, todas contendo 50 mL do extrato aquoso concentrado previamente obtido. O alginato de sódio foi adicionado a uma concentração fixa de 2% (m/v) em todas as amostras. Oito dessas formulações receberam adicionalmente um segundo biopolímero – gelatina, pectina, goma arábica ou isolado proteico do soro do leite – em duas concentrações distintas: 2,5% e 5% (m/v). A nona formulação, utilizada como controle, continha apenas o alginato de sódio (2%), sendo denominada como “0%” por não conter adição de outros biopolímeros. Na Tabela 2 estão expressas as 9 formulações estudadas.

Tabela 2 - Soluções poliméricas para gelificação iônica.

Amostra	Concentração do Alginato (%)	Biopolímero Adicional	Concentração do Biopolímero (%)	Extrato Aquoso (mL)
Controle (0%)	2	Nenhum	0	50
Gelatina 2,5%	2	Gelatina	2,5	50
Gelatina 5%	2	Gelatina	5	50
Pectina 2,5%	2	Pectina	2,5	50
Pectina 5%	2	Pectina	5	50
Goma Arábica 2,5%	2	Goma Arábica	2,5	50
Goma Arábica 5%	2	Goma Arábica	5	50
WPI 2,5%	2	WPI	2,5	50
WPI 5%	2	WPI	5	50

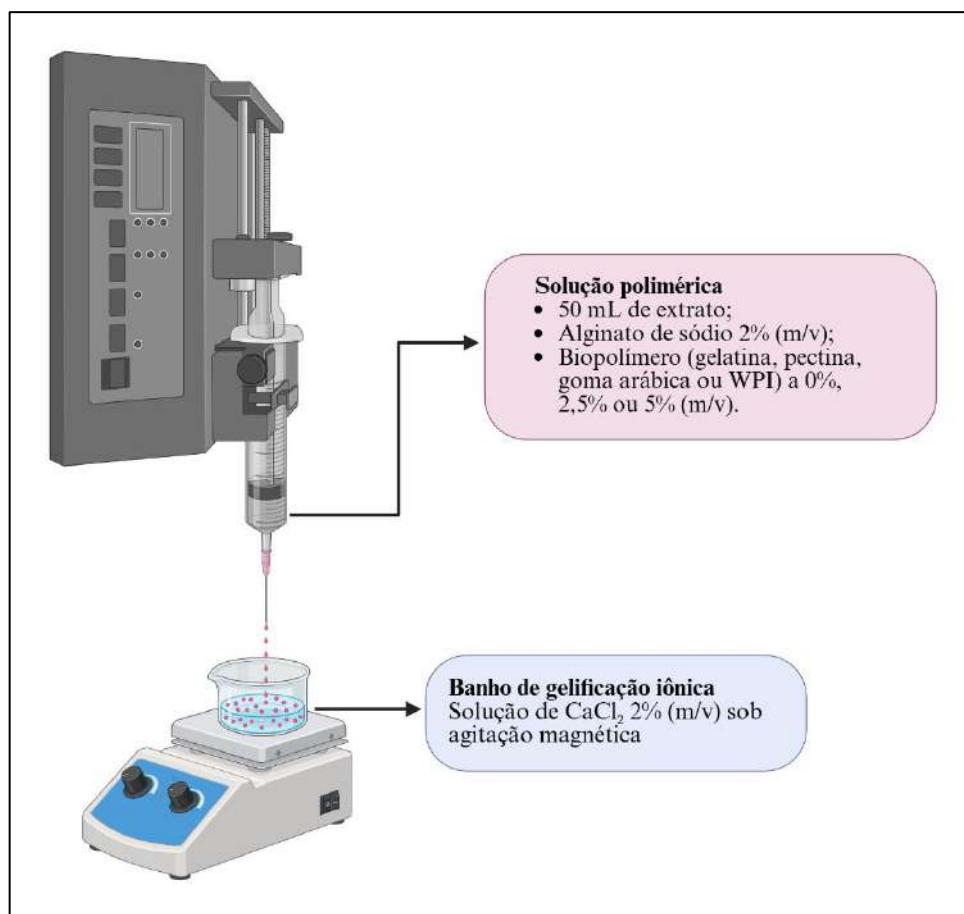
Fonte: Elaboração própria

As soluções foram inicialmente preparadas pela adição de alginato de sódio ao extrato fenólico, sendo homogeneizadas manualmente com bastão de vidro até a completa dissolução

do polímero. A formulação controle (0%) foi então submetida a agitação mecânica em um dispersor Ultra-Turrax (IKA®, modelo T25 digital) a 10.000 rpm até obtenção de uma solução homogênea. Nas demais formulações, o biopolímero adicional (gelatina, pectina, goma arábica ou WPI) foi adicionado após a homogeneização inicial com o alginato, seguido também de processamento no Ultra-Turrax nas mesmas condições. No caso específico das formulações contendo gelatina, as misturas foram previamente aquecidas em banho-maria a 50 °C até completa dissolução do biopolímero e só então submetidas à homogeneização mecânica.

Para o processo de gelificação iônica, as soluções foram gotejadas em um banho de cloreto de cálcio, composto por 1 litro da solução a 2% (m/v), sob agitação magnética constante. O gotejamento foi realizado com o auxílio de uma seringa hipodérmica de 60 mL (Descarpack), acoplada a uma agulha de calibre 18G e conectada a uma bomba de infusão (Samtronic, modelo ST6000), conforme ilustrado na Figura 4. A bomba de infusão foi programada com vazão de 200 mL/h e volume total de 50 mL, resultando em um tempo de processo de aproximadamente 15 minutos para cada formulação.

Figura 4 - Processo de encapsulação por gelificação iônica.



Fonte: Autoria própria

Após o término do processo, as esferas formadas permaneceram no banho de cloreto de cálcio por 5 minutos para estabilização da rede polimérica. Em seguida, foram recuperadas com o uso de uma peneira e submetidas à filtração a vácuo, utilizando um funil de Büchner com papel filtro, acoplado a um kitassato e a uma bomba de vácuo (Edwards, modelo D-LAB 20-100), com o objetivo de eliminar o excesso de solução de cloreto de cálcio e promover a secagem superficial das esferas. Após a filtração, as esferas foram pesadas em balança analítica (Bioscale, modelo JF2204) para determinação da massa obtida por formulação.

O processo de gelificação iônica também foi aplicado, sob as mesmas condições experimentais, para a produção de esferas “em branco”, utilizando 50 mL de água destilada em substituição ao extrato. As formulações seguiram as mesmas concentrações e combinações de biopolímeros utilizadas nas nove amostras principais. A produção dessas esferas vazias teve como objetivo considerar possíveis interferências dos materiais de encapsulamento nas análises de compostos fenólicos e capacidade antioxidante.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS ESFERAS

4.4.1 Determinação de metodologia para extração de compostos

Com o objetivo de definir o método mais adequado para a extração dos compostos bioativos presentes nas esferas, foram realizados testes preliminares utilizando três metodologias distintas, descritas a seguir. Nestes ensaios foram realizadas análises de antocianinas totais nos extratos obtidos por cada método de extração, a partir das esferas obtidas com a formulação contendo WPI na concentração de 5%.

4.4.1.1 Extração utilizando solução de metanol acidificado

Para esta metodologia, as extrações foram realizadas em triplicata para cada amostra, seguindo o método adaptado de Ersus e Yurdagel (2007). Para cada extração, 2,5 g de esferas foram tratados com 12,5 mL de uma solução composta por metanol, ácido acético e água destilada na proporção 50:8:42 (v/v/v). As amostras foram homogeneizadas em um dispersor Ultra-Turrax (IKA®, modelo T25 digital) a 10.000 rpm por 90 segundos e, em seguida, centrifugadas (Thermo Scientific, modelo Sorvall ST 8) a 4000 rpm por 15 minutos. O processo de extração foi repetido com o resíduo da centrifugação (pellet) e os sobrenadantes das duas etapas foram combinados, completando-se o volume final para 25 mL.

4.4.1.2 Extração utilizando solução de citrato de sódio seguida de metanol acidificado

Esta metodologia foi baseada em Gedik et al. (2024), com adaptações. Cinco gramas de esferas foram adicionados a 10 mL de solução de citrato de sódio 10% (m/v) e mantidos sob agitação constante a 37 °C por 20 minutos. Em seguida, foram adicionados 12,5 mL da mesma solução de metanol acidificado descrita no item anterior. As amostras foram homogeneizadas em um dispersor Ultra-Turrax (IKA®, modelo T25 digital) a 10.000 rpm por 90 segundos e, em seguida, centrifugadas (Thermo Scientific, modelo Sorvall ST 8) a 4000 rpm por 15 minutos. O sobrenadante obtido foi considerado o extrato para análise.

4.4.1.3 Extração utilizando solução de EDTA seguida de metanol acidificado

Conforme protocolo descrito por Carvalho et al. (2019), 0,8 g de esferas foram adicionados a 24,5 mL de solução de EDTA 0,2 M e mantidos sob agitação constante à temperatura ambiente por 90 minutos. Posteriormente, foram adicionados 12,5 mL da solução de metanol acidificado mencionada anteriormente. As amostras foram homogeneizadas em um dispersor Ultra-Turrax (IKA®, modelo T25 digital) a 10.000 rpm por 90 segundos e, em seguida, centrifugadas (Thermo Scientific, modelo Sorvall ST 8) a 4000 rpm por 15 minutos. O sobrenadante foi considerado o extrato para análise.

4.4.2 Eficiência de encapsulação

A eficiência de encapsulação (EE) foi calculada com base no teor dos componentes de interesse presentes nas esferas em relação ao teor desses no extrato concentrado aquoso, de acordo com a Equação 1:

$$EE = \frac{\text{Teor de componentes de interesse nas esferas}}{\text{Teor de componentes de interesse no extrato concentrado aquoso}} \times 100 \quad (1)$$

O cálculo da eficiência de encapsulação foi realizado para o teor de antocianinas monoméricas e para o teor de compostos fenólicos totais. A análise de antocianinas monoméricas foi realizada conforme descrito no item 4.5.5, com a modificação de que alíquotas de 2,5 mL de cada extrato foram diluídas em 2,5 mL das soluções tampão de pH 1,0 e pH 4,5.

A análise de compostos fenólicos totais nas esferas foi realizada de acordo com o mesmo procedimento descrito no item 4.5.6. Os extratos foram diluídos com a mesma solução utilizada na etapa de extração, utilizando-se a proporção de 1:5 para as amostras contendo WPI e de 1:2 para as demais amostras.

A capacidade antioxidante retida (CAR) foi calculada com base na capacidade antioxidante (CA) das esferas em relação à capacidade antioxidante do extrato, tanto para o ABTS quanto para o DPPH, segundo a Equação 2:

$$CAR (\text{ABTS ou DPPH}) = \frac{CA \text{ das esferas (ABTS ou DPPH)}}{CA \text{ do extrato concentrado aquoso (ABTS ou DPPH)}} \times 100 \quad (2)$$

As análises de capacidade antioxidante pelos métodos ABTS e DPPH foram realizadas seguindo o mesmo procedimento descrito no item 4.5.7 e 4.5.8, respectivamente, com a modificação de que não foi necessário diluir os extratos para realização das análises.

4.5 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS REALIZADAS

4.5.1 Acidez total titulável

A acidez total titulável foi determinada por titulação potenciométrica, conforme metodologia descrita pela AOAC (2005). A amostra foi diluída em água destilada e titulada com solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L até atingir pH 8,1, utilizando pHmetro (Hanna Instrumentos, modelo pH 21) previamente calibrado com soluções tampão pH 4 e 7. Os resultados foram expressos em gramas de ácido tartárico por 100 gramas de amostra.

4.5.2 pH

A determinação de pH foi realizada utilizando um medidor de pH de bancada (MS Tecnopon, modelo Mpa210) previamente calibrado com soluções tampão de pH 4 e 7, de acordo com as diretrizes estabelecidas pela AOAC (2005).

4.5.3 Sólidos totais

A determinação do teor de sólidos totais foi realizada por secagem em estufa a vácuo (60 °C) até a obtenção de massa constante, de acordo com metodologia descrita pela AOAC (2005). Para isso, uma alíquota da amostra foi pesada em cadinho previamente seco e pesado. Em seguida, a amostra foi submetida à secagem em estufa. Após o período de secagem, os cadinhos foram resfriados em dessecador para evitar a absorção de umidade e pesados novamente. O teor de sólidos totais foi calculado pela diferença entre o peso inicial e o peso após secagem, expressando-se o resultado em gramas de sólidos por 100 gramas de amostra (g/100 g).

4.5.4 Teor de antocianinas monoméricas

A quantificação do teor de antocianinas monoméricas no resíduo triturado foi realizada pelo método espectrofotométrico do pH diferencial, conforme descrito por Giusti e Wrolstad (2001) e modificado por Abe et al. (2007). Uma alíquota de amostra foi diluída em balões volumétricos de 10 mL, utilizando-se dois tampões de pH distintos: pH 1,0 (solução de cloreto de potássio acidificada com HCl) e pH 4,5 (solução de acetato de sódio acidificada com HCl). Após homogeneização dos balões, as leituras de absorbância foram realizadas em espectrofotômetro (Weblabor, modelo WUV-M51) nos comprimentos de onda de 520 nm e 700 nm, para os dois tampões, após 30 minutos da sua adição.

A determinação da absorbância foi feita por meio da Equação (3)

$$A = (A_{520} - A_{700})_{pH\ 1,0} - (A_{520} - A_{700})_{pH\ 4,5} \quad (3)$$

O cálculo da diluição foi realizado de acordo com a Equação 4.

$$Diluição \left(\frac{mL}{g} \right) = \frac{1}{\frac{m_D}{V_D} * \frac{m_E}{V_E}} \quad (4)$$

em que m_D é a massa do extrato diluído (g), m_E é a massa da extração em base seca (g), V_D é o volume da diluição (mL) e V_E é o volume de extração (mL).

O teor de antocianinas na amostra foi determinado por meio da Equação 5 que é expressa, para fins de comparação com a literatura, em miligramas de malvidina-3-O-glicosídeo por 100 gramas de amostra seca.

$$Antocianinas\ monoméricas \left(\frac{mg}{100\ g} \right) = \frac{A * MM * F_D * 10^2}{\varepsilon * l} \quad (5)$$

em que A é a absorbância calculada utilizando a Equação 3, MM [493,4 g.mol⁻¹] é a massa molar da antocianina malvidina-3-O-glicosídeo, ε [28.000 L.mol⁻¹.cm⁻¹] o coeficiente de absorvidade molar da malvidina-3-O-glicosídeo, D é a diluição da amostra (Equação 4) em mL/g e l o comprimento da cubeta na direção de passagem de luz [1 cm].

4.5.5 Teor de compostos fenólicos totais

A análise de compostos fenólicos totais foi realizada pelo método espectrofotométrico proposto por Singleton e Rossi (1965) e modificado por Georgé et al. (2005). Alíquotas de 250 µL de amostra foram transferidas para tubos de ensaio em triplicata, aos quais foram adicionados 1,25 mL da solução de Folin-Ciocalteu a 10%. Após homogeneização, a amostra permaneceu em repouso à temperatura ambiente por 2 minutos. Na sequência, adicionou-se 1,0 mL de solução de carbonato de sódio a 7,5% (m/v) e os tubos foram incubados em banho-maria a 50 °C por 15 minutos. Finalizado o tempo de reação, os tubos foram resfriados em banho de gelo por 60 segundos. As leituras de absorbância foram realizadas em espectrofotômetro (Shimadzu®, modelo UV-1800), utilizando cubetas de vidro com caminho óptico de 1 cm, a 760 nm. A diluição da amostra (D) foi calculada a partir da Equação 6:

$$D \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{V_D}{V_F} * \frac{m_E}{V_E} * 1000 \quad (6)$$

em que m_E é a massa da extração em base seca (g), V_D é o volume do extrato na diluição (mL), V_F é o volume final da diluição (mL) e V_E é o volume de extração (mL).

Os compostos fenólicos foram quantificados por uma curva analítica de ácido gálico de diferentes concentrações (0, 5, 10, 20, 40, 60, 80 e 100 mg/L) e para expressar o teor de compostos fenólicos totais (TCFT) em mg de ácido gálico equivalente (AGE) / 100g de amostra, foi utilizada a Equação 7:

$$TCFT \left(\frac{mg \text{ AGE}}{100g} \right) = \frac{C_{CFT}}{D * 100} \quad (7)$$

em que C é o teor de compostos fenólicos totais quantificado em mg/L por meio da curva obtida (Apêndice A) e D é a diluição da amostra em g/L (Equação 6).

4.5.6 Capacidade antioxidante pelo método ABTS

A determinação da capacidade antioxidante pelo método ABTS foi realizada pela metodologia de Re et al. (1999). A curva analítica de Trolox foi construída com soluções nas concentrações de 100, 500, 1000, 1500 e 2000 µM em etanol 95%, na proporção de 1:100, por 6 minutos, ao abrigo de luz e à temperatura ambiente, com absorbância lida a 734 nm. Em cada ensaio foi feito um branco, com etanol 95% na mesma proporção. A capacidade antioxidante (CA) dos extratos analíticos foi quantificada utilizando 30 µL do extrato diluído e 3,0 mL da solução etanólica de ABTS⁺, os quais foram homogeneizados em vórtex, conservados ao abrigo de luz, à temperatura ambiente e as absorbâncias lidas em espectrofotômetro

(Shimadzu®, modelo UV-1800) a 734 nm, após 6 minutos da adição da solução do radical. A análise foi realizada em triplicata e os resultados foram expressos em µmol Trolox Equivalente (TE)/g por meio da Equação 8:

$$CA_{ABTS} \left(\frac{\mu\text{mol TE}}{g} \right) = \frac{C_{CA-ABTS}}{D} \quad (8)$$

em que $C_{CA-ABTS}$ é a capacidade antioxidante quantificada em mg/L por meio da curva obtida para o método ABTS (Apêndice B) e D é a diluição da amostra em g/L (Equação 6).

4.5.7 Capacidade antioxidante pelo método DPPH

A capacidade antioxidante determinada pelo método do radical livre DPPH seguiu a metodologia descrita por Brand-Williams et al. (1995). Para a análise, foram adicionados 100 µL do extrato e 3,9 mL da solução de DPPH, seguidos de homogeneização em vórtex. As amostras foram mantidas à temperatura ambiente, protegidas da luz, por 40 minutos. Em seguida, as absorbâncias foram lidas a 515 nm utilizando um espectrofotômetro (Shimadzu, modelo UV1800). A análise foi realizada em triplicata e os resultados expressos em µmol Trolox Equivalente (TE)/g por meio da Equação 9:

$$CA_{DPPH} \left(\frac{\mu\text{mol TE}}{g} \right) = \frac{C_{CA-DPPH}}{D} \quad (9)$$

em que $C_{CA-DPPH}$ é a capacidade antioxidante quantificada em mg/L por meio da curva obtida para o método DPPH (Apêndice C) e D é a diluição da amostra em g/L (Equação 6).

4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias das amostras foram comparadas pelo teste de Tukey, adotando-se um nível de significância de 5% ($p < 0,05$), utilizando o software Statistica, versão 10.0 (StatSoft Inc., EUA).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS HIDROETANÓLICO E AQUOSO CONCENTRADO

Os resultados das análises realizadas para a caracterização do extrato hidroetanólico e do extrato aquoso concentrado estão apresentados na Tabela 3. O extrato hidroetanólico corresponde ao extrato obtido após a extração assistida por ultrassom e centrifugação, contendo a solução extratora de concentração 50% de etanol. Já o extrato aquoso concentrado é resultante da etapa de concentração desse extrato inicial, com evaporação do etanol.

Tabela 3 - Caracterização dos extratos hidroetanólico e aquoso concentrado.

Análises	Extrato hidroetanólico (50%)	Extrato aquoso concentrado
Antocianinas monoméricas (mg/100g)	34,91 ± 3,86 ^a	29,27 ± 0,44 ^a
Compostos Fenólicos Totais (mg EAG/100g)	2039,45 ± 133,05 ^a	1811,12 ± 7,45 ^b
Capacidade Antioxidante - Método ABTS (µmol TE/g)	132,94 ± 12,14 ^a	152,80 ± 7,90 ^a
Capacidade Antioxidante - Método DPPH (µmol TE/g)	60,37 ± 3,12 ^a	52,83 ± 1,14 ^b
pH	5,26 ± 0,05 ^a	4,35 ± 0,05 ^b
Acidez total (g/100g)	0,15 ± 0,004 ^b	0,27 ± 0,01 ^a
Sólidos Totais (g/100g)	0,77 ± 0,04 ^b	1,48 ± 0,01 ^a

Linhas com letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

O extrato hidroetanólico obtido neste estudo apresentou uma concentração expressiva de compostos fenólicos totais, semelhante aos valores reportados pela literatura, o que reforça a eficiência do uso de misturas hidroetanólicas como solvente de extração de compostos bioativos (Bucić-Kojić et al., 2009; Hübner, 2017; Mazza, 2017a; Rockenbach et al., 2008). A técnica de extração assistida por ultrassom pode ter contribuído para esse resultado, uma vez que, de acordo com Fontana; Antonioli; Bottini (2013) e Rockenbach et al. (2011), a cavitação gerada pelas ondas ultrassônicas promove a ruptura das paredes celulares e aumenta a difusão dos solutos, potencializando a liberação de compostos fenólicos da matriz vegetal. Em relação à capacidade antioxidant, os valores obtidos neste trabalho para os dois métodos de quantificação foram próximos aos reportados em outros estudos com bagaços de uva (Makara, 2015; Moura, 2014).

A Tabela 4 apresenta os resultados das análises de teor de antocianinas monoméricas, compostos fenólicos totais e capacidade antioxidante pelos métodos ABTS e DPPH expressos em base de massa seca de resíduo e por mL de extrato para o extrato hidroetanólico obtido a partir do bagaço triturado e o extrato aquoso concentrado obtido posteriormente.

Tabela 4 - Comparaçao quanto às análises espectrofotométricas entre os extratos por massa seca de resíduo e por mL de extrato

Amostra	Antocianinas monoméricas (mg malvidina-3-O-glicosídeo/100g)	Compostos Fenólicos Totais (mg EAG/100g)	Capacidade Antioxidante (ABTS) ($\mu\text{mol TE/g}$)	Capacidade Antioxidante (DPPH) ($\mu\text{mol TE/g}$)
Extrato hidroetanólico	$34,91 \pm 3,86^b$	$2039,44 \pm 133,05^a$	$132,94 \pm 12,14^{ab}$	$60,37 \pm 3,12^a$
Extrato aquoso concentrado	$29,27 \pm 0,44^b$	$1811,12 \pm 7,45^b$	$152,80 \pm 7,90^a$	$52,83 \pm 1,14^b$
Amostra	Antocianinas monoméricas (mg malvidina-3-O-glicosídeo/mL)	Compostos Fenólicos Totais (mg EAG/mL)	Capacidade Antioxidante (ABTS) ($\mu\text{mol TE/mL}$)	Capacidade Antioxidante (DPPH) ($\mu\text{mol TE/mL}$)
Extrato hidroetanólico	$0,0283 \pm 0,0002^b$	$0,995 \pm 0,065^b$	$6,49 \pm 0,59^b$	$2,95 \pm 0,15^b$
Extrato aquoso concentrado	$0,0483 \pm 0,0013^a$	$1,768 \pm 0,007^a$	$14,92 \pm 0,77^a$	$5,16 \pm 0,11^a$

Colunas com letras diferentes indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

A redução no teor de compostos fenólicos totais observada no extrato aquoso concentrado ($1811,12 \pm 7,45$ mg EAG/100g) em comparação ao extrato hidroetanólico ($2039,44 \pm 133,05$ mg EAG/100g) indica que parte dos compostos fenólicos totais, especialmente os mais voláteis ou termossensíveis, pode ter sido degradada durante o processo de evaporação para remoção do etanol (Garavand et al., 2021; Lima et al., 2019). Apesar disso, não houve diferença significativa entre o teor de antocianinas monoméricas do extrato hidroetanólico e do extrato aquoso concentrado ($p > 0,05$), indicando que não ocorreu degradação de antocianinas no processo de concentração.

A análise comparativa da capacidade antioxidante pelo método ABTS não revelou diferenças significativas entre os extratos ($p > 0,05$). Esse resultado sugere que a concentração do extrato aquoso compensou a menor polaridade do solvente, tornando-o tão eficiente quanto o hidroetanólico na captura de radicais. Esse fenômeno é corroborado por estudos que indicam maior sensibilidade do método ABTS a antioxidantes hidrofílicos (Moura, 2014; Silva, 2018).

Na análise pelo método DPPH o extrato hidroetanólico apresentou a maior capacidade antioxidante ($60,37 \pm 3,12 \mu\text{mol TE/g}$) em relação ao extrato aquoso concentrado ($52,83 \pm 1,14 \mu\text{mol TE/g}$). Essa diferença pode ser atribuída à maior seletividade do método DPPH, que reage principalmente com compostos altamente reativos doadores de hidrogênio, como algumas antocianinas e flavonoides específicos (Magalhães et al., 2008; Oliveira, 2015). Esses compostos podem estar mais preservados no extrato hidroetanólico do que no extrato aquoso concentrado, o qual pode ter perdido parte dos compostos mais instáveis durante a evaporação do etanol.

Quando os resultados são expressos por volume de extrato (mg ou $\mu\text{mol TE/mL}$), é possível observar que o extrato aquoso concentrado apresentou maiores concentrações de compostos bioativos e maior capacidade antioxidante nos dois métodos analisados, em comparação ao extrato hidroetanólico. Esse resultado é diretamente relacionado ao processo de concentração por evaporação, que aumentou a densidade de compostos por mL de extrato (Heldman; Lund; Sabliov, 2018).

5.2 GELIFICAÇÃO IÔNICA

A Tabela 5 apresenta as formulações nas quais foi possível realizar a encapsulação do extrato aquoso concentrado do bagaço de uva.

Tabela 5 – Avaliação da formação de esferas para cada formulação

Amostra	Concentração do Alginato de Sódio (%)	Biopolímero Adicional	Formação de esferas por gelificação iônica
Controle (0%)	2	Nenhum	Sim
Gelatina 2,5%	2	Gelatina	Sim
Gelatina 5%	2	Gelatina	Sim
Pectina 2,5%	2	Pectina	Sim
Pectina 5%	2	Pectina	Não
Goma Arábica 2,5%	2	Goma Arábica	Sim
Goma Arábica 5%	2	Goma Arábica	Não
WPI 2,5%	2	WPI	Sim
WPI 5%	2	WPI	Sim

Para que a formação de esferas por gelificação iônica via gotejamento fosse considerada bem-sucedida, era necessário que as partículas se formassem de maneira individualizada e com estrutura definida, como ilustrado na Figura 5.

Figura 5 – Esferas formadas durante gelificação iônica bem-sucedida.



Fonte: Autoria própria.

A formulação contendo 5% de pectina não pôde ser encapsulada devido à alta viscosidade da solução (Figura 6), o que impossibilitou sua passagem pela seringa e agulha utilizadas no processo de gotejamento.

Figura 6 – Solução obtida a partir da formulação contendo 5% de pectina.



Fonte: Autoria própria.

A formulação contendo 5% de goma arábica foi extrudada pela seringa, mas não resultou na formação de esferas individualizadas. Em vez disso, observou-se uma estrutura aglomerada (Figura 7), possivelmente em decorrência do aumento da viscosidade da solução, que pode ter comprometido a estabilidade da gota e dificultado a formação de esferas durante o processo de gelificação iônica. A concentração de 5% de goma arábica pode ter favorecido interações entre

as partículas ainda em suspensão, levando à coalescência antes da reticulação completa. Marfil (2014) observou que concentrações superiores a 5% de polímeros de parede, a depender da proporção dos polímeros na formulação, podem influenciar negativamente a morfologia das partículas, podendo inclusive impedir sua formação adequada.

Figura 7 – Cápsulas obtidas a partir da formulação com 5% de goma arábica.



Fonte: Autoria própria.

As demais formulações resultaram em formação adequada de esferas. Dessa forma, sete das nove soluções produzidas foram consideradas bem-sucedidas na encapsulação por gelificação iônica.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS ESFERAS

5.3.1 Determinação de metodologia para extração

Ensaios preliminares indicaram dificuldades na extração das antocianinas a partir das esferas. Por esse motivo, três metodologias distintas foram avaliadas, com o objetivo de identificar a mais adequada para promover a extração dos pigmentos encapsulados. A análise de antocianinas foi realizada nos extratos obtidos para cada metodologia testada, utilizando as esferas obtidas a partir da formulação contendo WPI na concentração de 5%. Os resultados da análise de antocianinas para cada metodologia estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6 - Teor de antocianinas para cada metodologia testada

Metodologia	Antocianinas totais
Metanol acidificado	$5,89 \pm 0,05^a$
Citrato de sódio + Metanol acidificado	$1,93 \pm 0,04^c$
EDTA + Metanol acidificado	$2,30 \pm 0,04^b$

Colunas com letras diferentes indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

Como pode ser observado na Tabela 6, a metodologia que utilizou apenas metanol acidificado apresentou maior eficiência na extração de antocianinas totais, em comparação com os métodos que combinam metanol com citrato ou EDTA. A Figura 8 ilustra visualmente os extratos obtidos por cada uma das metodologias, apresentados na seguinte ordem da esquerda para direita: citrato de sódio + metanol acidificado, EDTA + metanol acidificado e metanol acidificado isoladamente.

Figura 8 - Comparação visual dos extratos obtidos pelas três metodologias testadas.

Fonte: Autoria própria.

A análise visual dos extratos obtidos por cada metodologia revelou que o extrato obtido com metanol acidificado apresentava coloração mais intensa e ausência de turbidez aparente em comparação aos demais. A coloração mais intensa desse extrato reforça os resultados das análises quantitativas, sugerindo uma extração mais eficiente dos pigmentos antociânicos. Essa observação, aliada aos resultados da análise preliminar de antocianinas, reforçou a escolha dessa metodologia como a mais adequada para a extração dos compostos presentes nas esferas obtidas por gelificação iônica.

5.3.2 Comparação entre as formulações

A Tabela 7 apresenta as eficiências de encapsulação de antocianinas monoméricas e dos compostos fenólicos totais, bem como a capacidade antioxidante retida nas esferas obtidas por gelificação iônica, avaliada pelos métodos ABTS e DPPH.

Tabela 7 - Eficiências de encapsulação e capacidade antioxidante retida das esferas.

Formulação	Eficiência de encapsulação (EE)		Capacidade antioxidante retida (CAR)	
	Antocianinas monoméricas (%)	Compostos Fenólicos (%)	ABTS (%)	DPPH (%)
Controle (0%)	47,25 ± 3,78 ^b	22,18 ± 1,31 ^f	21,48 ± 3,53 ^c	23,45 ± 3,55 ^{cd}
Gelatina 2,5%	44,89 ± 9,05 ^{bc}	25,72 ± 1,36 ^e	21,25 ± 0,87 ^c	24,67 ± 3,59 ^c
Gelatina 5%	34,68 ± 3,21 ^c	31,14 ± 2,46 ^d	21,43 ± 3,82 ^c	20,96 ± 1,09 ^{de}
Goma arábica 2,5%	37,54 ± 3,28 ^{bc}	25,39 ± 0,89 ^e	18,13 ± 0,97 ^c	17,85 ± 0,69 ^e
Pectina 2,5%	37,81 ± 4,90 ^{bc}	41,64 ± 2,10 ^c	30,78 ± 4,27 ^b	32,69 ± 1,73 ^b
WPI 2,5%	62,24 ± 16,40 ^a	49,51 ± 2,56 ^a	42,64 ± 2,69 ^a	49,22 ± 1,88 ^a
WPI 5%	65,10 ± 9,95 ^a	46,03 ± 1,50 ^b	30,15 ± 3,00 ^b	34,04 ± 3,34 ^b

Colunas com letras diferentes indicam diferenças significativas ($p<0,05$) pelo teste de Tukey.

As formulações com isolado proteico do soro de leite (WPI) apresentaram as maiores eficiências de encapsulação em relação às antocianinas monoméricas, indicando que a concentração de 2,5% foi suficiente para promover uma maior retenção desses compostos. A eficiência de encapsulação de compostos fenólicos acompanhou esse resultado, sendo a formulação com 2,5% de WPI o maior valor entre todas as combinações testadas. Esses resultados sugerem que a natureza proteica do WPI favorece a retenção de compostos bioativos, tratando-se de uma tendência que já foi observada em outros estudos. Bhusari e Kumar (2014) por exemplo, reportaram maior teor de compostos fenólicos totais na polpa de tamarindo encapsulada com concentrado proteico do soro, em comparação a outros materiais de parede, como maltodextrina e goma arábica. De forma semelhante, Sormoli e Langrish (2016) também identificaram maior teor de fenólicos totais em microcápsulas de extrato de casca de laranja encapsuladas com WPI.

A eficiência superior do WPI pode ser atribuída à sua capacidade de formar interações específicas com antocianinas, como ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas, favorecendo a estabilização e proteção desses compostos durante o processo de encapsulação.

A formação de complexos entre antocianinas e WPI pode promover melhorias em propriedades importantes dos pigmentos, como cor, estabilidade antioxidante, digestibilidade, absorção e outras funções biológicas (Ren; Jiménez-Flores; Giusti, 2021). Esses fatores contribuem para explicar a maior retenção da capacidade antioxidante observada na formulação com 2,5% de WPI, tanto pelo método ABTS quanto DPPH.

Entre as formulações testadas, a terceira maior eficiência de encapsulação quanto aos compostos fenólicos foi observada na formulação com pectina a 2,5%, sendo inferior somente às eficiências das esferas com WPI. Além disso, essa formulação também apresentou capacidade antioxidante retida estatisticamente semelhante à da formulação com WPI a 5%, para os dois métodos analisados, destacando-se como uma alternativa mais eficiente em termos de uso de material encapsulante, já que atingiu resultados comparáveis utilizando apenas 2,5% de pectina, ou seja, metade da concentração de polímero empregada na formulação com WPI. Além disso, a pectina é considerada um biopolímero de baixo custo e abundante, principalmente por ser obtida de resíduos (Roman-Benn et al., 2023), enquanto o WPI demanda processamento industrial mais complexo, o que eleva seu custo (Oliveira et al., 2018).

A eficiência de encapsulação de compostos fenólicos totais observada nas esferas contendo pectina pode estar relacionada à capacidade de interação entre grupos funcionais dos polímeros e os compostos bioativos presentes no extrato, especialmente os fenólicos não antociânicos. A pectina, particularmente do tipo de alta metoxilação (como a cítrica utilizada neste estudo), contém grupos carboxila e ésteres metílicos capazes de formar ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas com compostos fenólicos, promovendo sua retenção dentro da matriz encapsulante (Ribeiro, 2022; Tarone, 2021). Essa interação também pode explicar a elevada capacidade antioxidante retida, visto que a maior parte dos compostos fenólicos encapsulados permaneceu ativa, como evidenciado pelas análises de DPPH e ABTS.

Apesar da eficiência de encapsulação de compostos fenólicos ter sido mais alta, a eficiência de encapsulação de antocianinas das esferas contendo pectina não apresentou diferença significativa em relação ao controle. Esse resultado pode estar relacionado à microestrutura da rede formada pela combinação dos dois biopolímeros, que tende a ser mais porosa e heterogênea com o aumento da proporção de alginato. De acordo com Walkenström et al. (2003), a rede formada por alginato e pectina apresenta poros na escala de micrômetros, o que pode favorecer a difusão de compostos pequenos e hidrossolúveis, como as antocianinas, para o meio externo — mesmo quando a eficiência de encapsulação dos fenólicos totais se mantém elevada. A degradação das antocianinas também pode ter ocorrido durante o processo, reduzindo a eficiência de encapsulação desses compostos. Além disso, essa degradação pode

ter gerado produtos que ainda são detectados na análise de compostos fenólicos totais, contribuindo para o valor elevado observado para a eficiência de encapsulação total (Fleschhut et al., 2006).

As formulações contendo gelatina apresentaram baixo desempenho tanto em relação à eficiência de encapsulação quanto à capacidade antioxidante retida. As esferas com 2,5% de gelatina exibiram valores iguais aos do controle para a eficiência de encapsulação de antocianinas e para a capacidade antioxidante, sendo superiores quanto à eficiência de encapsulação de compostos fenólicos totais apenas. Já a formulação com 5% de gelatina apresentou uma eficiência de encapsulação de antocianinas significativamente menor que a do controle. Isso pode ter acontecido porque a eficiência da encapsulação depende não apenas do tipo de polímero utilizado, mas também das suas propriedades químicas e da interação com os compostos bioativos (Fávaro-Trindade; Pinho; Rocha, 2008), sugerindo que a maior concentração de gelatina pode ter favorecido interações indesejadas com as antocianinas e os demais fenólicos, como a formação de complexos insolúveis, dificultando sua extração e posterior quantificação. Além disso, o aquecimento necessário para solubilização da gelatina pode ter contribuído para a degradação térmica das antocianinas, considerando sua instabilidade térmica (Mohammadnejhad; Kurek, 2021).

A formulação contendo goma arábica apresentou baixa eficiência de encapsulação tanto de antocianinas quanto de compostos fenólicos, além de apresentar os menores valores de capacidade antioxidante retida em ambas as concentrações utilizadas. Apesar da possível interação entre esses dois biopolímeros em pH 4 e pH 7, conforme demonstrado por Sabet et al. (2021), a eficácia da matriz formada pode ter sido limitada pela natureza dessas interações. Segundo os autores, o alginato interage com as frações proteicas da goma arábica — especialmente as que contêm maiores teores de proteína (10 a 50%) — por meio de interações eletrostáticas, mesmo com ambas apresentando carga líquida negativa. Essas interações são favorecidas pela presença de cargas positivas localizadas nas regiões proteicas da goma, permitindo ligações com os grupos carboxilatos do alginato. No entanto, essas ligações não necessariamente resultam em uma rede encapsulante densa e eficiente, podendo formar uma matriz mais porosa e menos estruturada, facilitando a difusão dos compostos bioativos para o meio externo.

O controle (0% de polímero adicional) apresentou a menor eficiência de encapsulação para os compostos fenólicos totais, o que era esperado, considerando que a adição de polímeros ao alginato tem como objetivo aumentar a retenção dos compostos bioativos. Como já relatado na literatura, o uso exclusivo de alginato leva a uma baixa eficiência de encapsulação devido à

alta porosidade dos hidrogéis formados, o que favorece perdas significativas por difusão (Flamminii et al., 2020).

6 CONCLUSÃO

Este estudo demonstrou que a composição da matriz encapsulante na gelificação iônica possui influência decisiva na retenção e estabilidade dos compostos fenólicos. Dentre os materiais testados, o isolado proteico do soro de leite (WPI) a 2,5% destacou-se por apresentar as maiores eficiências de encapsulação tanto de antocianinas monoméricas (62,24%) quanto de compostos fenólicos totais (49,51%), além de garantir a maior capacidade antioxidante retida nas esferas pelos dois métodos (42,64% pelo método ABTS e 49,22% pelo método DPPH). Esses resultados sugerem a formação de interações específicas entre proteínas e fenólicos, que favorecem a proteção dos bioativos durante o processo.

A pectina cítrica a 2,5% também mostrou desempenho expressivo, com alta eficiência de encapsulação de compostos fenólicos (41,64%) e apresentando capacidade antioxidante retida pelos dois métodos (30,78% pelo método ABTS e 32,69% pelo método DPPH) semelhante à do WPI a 5%, com a vantagem de utilizar menor quantidade de material encapsulante.

Em contrapartida, gelatina e goma arábica apresentaram desempenho inferior, com menor eficiência de encapsulação e baixa retenção da capacidade antioxidante. Esses resultados podem ser atribuídos à menor afinidade química com os compostos bioativos e, no caso da gelatina, à possível formação de complexos insolúveis ou degradação térmica das antocianinas. Sendo assim, as formulações contendo esses polímeros nas concentrações testadas não seriam indicados para aplicação na produção de esferas com o propósito de reter antocianinas e outros compostos bioativos.

A formulação controle, contendo apenas alginato, apresentou a menor eficiência de encapsulação de compostos fenólicos (22,78%), reforçando o papel essencial dos biopolímeros adicionais na estabilização dos compostos bioativos.

De forma geral, os resultados demonstram que a escolha criteriosa dos materiais de encapsulação é essencial para a obtenção de esferas com maior capacidade de retenção de compostos bioativos. A transformação do bagaço em extrato e sua posterior encapsulação representam estratégias tecnológicas promissoras para valorizar resíduos agroindustriais, promovendo o reaproveitamento de resíduos da cadeia vitivinícola.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação da estabilidade das esferas ao longo do tempo, em diferentes condições de armazenamento (temperatura, luz e umidade), visando entender a conservação dos compostos bioativos e da capacidade antioxidante;
- Análise da morfologia das esferas, utilizando técnicas como microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV), para investigar forma, superfície e estrutura interna das partículas;
- Estudo da influência da viscosidade das soluções poliméricas na morfologia das esferas;
- Estudos de bioacessibilidade, biodisponibilidade e liberação controlada dos compostos bioativos, por meio de simulações *in vitro* do trato gastrointestinal, para verificar a eficácia da encapsulação na proteção e entrega dos compostos em condições que mimetizam a digestão humana;
- Aplicação das esferas encapsuladas em alimentos, avaliando a estabilidade dos compostos durante o processamento, além de aspectos sensoriais e funcionais do produto final;
- Avaliação de estratégias para otimizar a extração de antocianinas do bagaço de uva, visando aumentar o rendimento e estabilidade dos compostos, bem como seu impacto na eficiência de encapsulação e nas propriedades das esferas.

8 REFERÊNCIAS

- Abe, L. T. et al. Compostos fenólicos e capacidade antioxidant de cultivares de uvas *Vitis labrusca* L. e *Vitis vinifera* L. **Food Science and Technology**, v. 27, n. 2, p. 394–400, 2007.
- Aguilar, K. et al. Protein adsorption onto alginate-pectin microparticles and films produced by ionic gelation. **Journal of Food Engineering**, v. 15, p. 17–24, 2015.
- Al Mamari, H. H. Phenolic compounds: Classification, chemistry, and updated techniques of analysis and synthesis. **Phenolic compounds-chemistry, synthesis, diversity, non-conventional industrial, pharmaceutical and therapeutic applications.**, 2021.
- Angelo, P.; Jorge, N. Compostos fenólicos em alimentos – Uma breve revisão. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 66, n. 1, p. 1–9, 2007.
- Antonić, B. et al. Grape Pomace Valorization: A Systematic Review and Meta-Analysis. **Foods**, v. 9, n. 11, p. 1627, 2020.
- AOAC (Association of Official Analytical Chemists). **Official Methods of Analysis**. 18. Ed, 2005.
- Aranha, C. **Microencapsulação por gelificação iônica e interação eletrostática do corante de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.)**. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2015.
- Arroyo-Maya, I.; McClements, D. Biopolymer nanoparticles as potential delivery systems for anthocyanins: Fabrication and properties. **Food Research International**, v. 69, p. 1–8, 2015.
- Averilla, J. N. et al. Potential health benefits of phenolic compounds in grape processing by-products. **Food Science and Biotechnology**, v. 28, n. 6, p. 1607–1615, 2019.
- Azevedo, V. **Desenvolvimento de nanocompósitos de isolado proteico de soro de leite incorporados com agente antiescurecimento**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.
- Barba, F. et al. Green alternative methods for the extraction of antioxidant bioactive compounds from winery wastes and by-products: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 49, p. 96-109, 2016.
- Barbará, J. A. **Avaliação da influência da maturação e da maceração sobre o perfil fenólico e volátil do vinho tinto Syrah do Vale do São Francisco através do emprego de técnicas cromatográficas**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Rio Grande do Sul, 2019.
- Belscak-Cvitanovic, A. et al. Improving the controlled delivery formulations of caffeine in alginate hydrogel beads combined with pectin, carrageenan, chitosan and psyllium. **Food Chemistry**, v. 167, p. 378–386, 15 jan. 2015.

Bhusari, S.; Kumar, P. Antioxidant activities of spray dried tamarind pulp powder as affected by carrier type and their addition rate. **International Conference on Food, Biological and Medical Sciences**, 2014.

Brand-Williams, W. et al. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Food Science and Technology**, v. 28, p. 25–30, 1995.

Brasileiro, J. S. L. **Microencapsulação de compostos bioactivos: inovação em diferentes áreas**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Fernando Pessoa, Porto, 2011.

Bucić-Kojić, A. et al. Influence of solvent and temperature on extraction of phenolic compounds from grape seed, antioxidant activity and colour of extract. **International Journal of Food Science and Technology**, 2009.

Burey, P. et al. Hydrocolloid Gel Particles: Formation, Characterization, and Application. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 48, n. 5, p. 361–377, 2008.

Cacace, J. E.; Mazza, G. Optimization of extraction of anthocyanins from black currants with aqueous ethanol. **Journal of Food Science**, v. 68, n. 1, p. 240–248, 2003.

Campos, L. S. et al. Viticultura brasileira-fisiologia da maturação da uva e fatores que influenciam na colheita para vinificação: uma revisão. **Tecnologias aplicadas ao manejo pós-colheita de frutas, flores, hortaliças e grãos**, v. 1, p. 31–46, 2024.

Carmo, E. L. **Coencapsulação por spray drying de antocianinas extraídas de cascas de uva (*Vitis vinifera* var. Syrah) e α-tocoferol: caracterização e estabilidade**. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2021.

Carvalho, A. G. S. et al. Anthocyanins from jussara (*Euterpe edulis Martius*) extract carried by calcium alginate beads pre-prepared using ionic gelation. **Powder Technology**, v. 345, p. 283–291, 2019.

Castañeda-Ovando, A. et al. Chemical studies of anthocyanins: A review. **Food Chemistry**, v. 113, n. 4, p. 859–871, 2009.

Castellanos-Gallo, L. et al. Grape Pomace Valorization by Extraction of Phenolic Polymeric Pigments: A Review. **Processes**, v. 10, n. 3, p. 469, 2022.

Chen, G. Q. et al. Separation Technologies for Whey Protein Fractionation. **Food Engineering Reviews**, v. 15, n. 3, p. 438–465, 2023.

Cheynier, V. Phenolic compounds: from plants to foods. **Phytochemistry Reviews**, v. 11, n. 2–3, p. 153–177, 2012.

Cindio, B.; Gabriele, D.; Lupi, F. Pectin: Properties determination and uses. **Encyclopedia of food and health**, p. 294-300, 2015.

Córdoba, A. et al. Effect of starch filler on calcium-alginate hydrogels loaded with yerba mate antioxidants. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, p. 315–323, 2013.

Damodaran, S.; Parkin, K.; Fennema, O. R. **Química de alimentos de Fennema.** 4. ed. Artmed, 2010.

Dorđević, V. et al. Trends in encapsulation technologies for delivery of food bioactive compounds. **Food Engineering Reviews**, v. 7, n. 4, p. 452–490, 2014.

Ersus, S.; Yurdagel, U. Microencapsulation of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucus carota L.*) by spray drier. **Journal of Food Engineering**, v. 80, n. 3, p. 805-812, 2007.

Fávaro-Trindade, C.; Pinho, S.; Rocha, G. A. Revisão: Microencapsulação de ingredientes alimentícios. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 11, n. 2, p. 103–112, 2008.

Fernandes, A. F. **Utilização de concentrado e de isolado proteico de soro lácteo na extrusão de milho.** Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

Ferrari, V. et al. Chemical evaluation of by-products of the grape industry as potential agricultural fertilizers. **Journal of Cleaner Production**, v. 208, p. 297–306, 2019.

Fleschhut, J. et al. Stability and biotransformation of various dietary anthocyanins in vitro. **European Journal of Nutrition**, v. 45, n. 1, p. 7–18, 2006.

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. 61, n. 38, p. 8987–9003, 2013.

Freitas, V. L. C.; Vasconcelos, T. C. L. Estudo e análise dos métodos de extração de compostos polifenólicos oriundos do bagaço de uva resultante da produção de vinho. **Revista Brasileira de Processos Químicos**, v. 3, p. 6–23, 2022.

Futigami, L. de S. **Aproveitamento dos resíduos do processo de vinificação para obtenção de corante natural de antocianinas com potencial aplicação em alimentos: Uma revisão bibliográfica.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2021.

Garavand, F. et al. Encapsulation of phenolic compounds within nano/microemulsion systems: A review. **Food Chemistry**, v. 364, p. 130376, 2021.

Gedik, P. U. et al. Production of Encapsulated Hydrogel Beads and Sugar-Free Beverage from Gilaburu Fruit Rich in Antioxidants, Antidiabetic Bioactives, and its Microwave-Assisted Extraction Optimization. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 67, p. e24230018, 2024.

Georgé, S. et al. Rapid determination of polyphenols and vitamin C in plant-derived products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 5, p. 1370–1373, 2005.

Gharsallaoui, A. et al. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. **Food Research International**, v. 40, n. 9, p. 1107-1121, 2007.

Girardello, R. **Evolução dos compostos fenólicos durante a maceração do mosto de uvas Malbec e Syrah submetidas a diferentes processos.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012.

Giusti, M. M.; Wrolstad, R. E. Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-Visible Spectroscopy. **Current Protocols in Food Analytical Chemistry**, n. 1, 2001.

Gonçalves, R. C. **Valorização do bagaço de uva: microencapsulação de extratos ricos em compostos fenólicos para aplicação na indústria de queijos.** Dissertação (Mestrado) – Universidade do Porto, Porto, 2020.

González, M. et al. Ultrasound assisted extraction of bioactive compounds in fresh and freeze-dried *Vitis vinifera* cv Tannat grape pomace. **Food and Bioproducts Processing**, v. 124, p. 378–386, 2020.

González-Centeno, M. et al. Effect of power ultrasound application on aqueous extraction of phenolic compounds and antioxidant capacity from grape pomace (*Vitis vinifera* L.). **Ultrasonics sonochemistry**, v. 22, p. 506–514, 2015.

Goudoulas, T. B.; Germann, N. Phase transition kinetics and rheology of gelatin-alginate mixtures. **Food Hydrocolloids**, v. 66, p. 49–60, 2017.

Grape, E. et al. Grape pomace valorization by extraction of phenolic polymeric pigments: A review. **Processes**, v. 10, n. 3, p. 469, 2022.

Gruz, A. P. G. et al. Recuperação de compostos bioativos a partir do bagaço de uva. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 35, n. 4, p. 1147–1157, 2013.

Guena, A. **Encapsulação da vitamina C por coacervação complexa empregando goma xantana e proteína como material de parede.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

Guimarães, D. **Recuperação de antocianinas do repolho roxo utilizando argilas como adsorvente.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

Han, C. et al. Preparation of Ca-alginate-whey protein isolate microcapsules for protection and delivery of *L. bulgaricus* and *L. paracasei*. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 163, p. 1361–1368, 2020.

Heldman, D.; Lund, D.; Sabliov, C. **Handbook of food engineering.** 2018.

Hosseini, S. M. et al. Preparation and characterization of alginate and alginate-resistant starch microparticles containing nisin. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, n. 1, p. 573–580, 2014.

Huang, Y. et al. Destabilisation and stabilisation of anthocyanins in purple-fleshed sweet potatoes: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 116, p. 1141-1154, 2021.

Hübner, A. **Caracterização fitoquímica e eficácia fotoprotetora clínica de formulações cosméticas contendo extrato do bagaço de uva Cabernet Sauvignon.** Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

Huffman, L. Processing whey protein for use as a food ingredient. **Food Technology**, v. 50, n. 2, p. 49-52, 1996.

Ijod, G. et al. Recent microencapsulation trends for enhancing the stability and functionality of anthocyanins: a review. **Food Science and Biotechnology**, v. 33, n. 12, p. 2673–2698, 2024.

Karastergiou, A. et al. Valorization of grape pomace: A review of phenolic composition, bioactivity, and therapeutic potential. **Antioxidants**, v. 13, n. 9, p. 1131, 2024.

Kato, C.; Tonhi, C.; Clemente, E. Antocianinas de uvas (*Vitis vinifera L.*) produzidas em sistema convencional. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 6, n. 2, 2012.

Kurozawa, L.; Hubinger, M. D. Hydrophilic food compounds encapsulation by ionic gelation. **Current Opinion in Food Science**, v. 15, p. 50–5, 2017.

Lara, B. **Biocomposites of Whey Protein isolate/Polyvinyl alcohol/Nano-silica for food flexible packaging - Conventional and bilayer corona discharge-treated films.** Tese (Doutorado em Engenharia de Biomateriais) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2022.

Leong, M. H.; Tan, C. P.; Nyam, K. L. Effects of accelerated storage on the quality of kenaf seed oil in chitosan-coated high methoxyl pectin-alginate microcapsules. **Journal of Food Science**, v. 81, n. 10, p. 2367–2372, 2016.

Li, X. et al. Rheological study of gum arabic solutions: Interpretation based on molecular self-association. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 8, p. 2394–2402, 2009.

Lima, K. et al. Influence of the in vitro gastrointestinal digestion on the antioxidant activity of Artemisia gorgonum Webb and Hyptis pectinata (L.) Poit. infusions from Cape Verde. **Food Research International**, v. 115, p. 150-159, 2019.

Loarce, L. et al. Modifiers based on natural deep eutectic mixtures to enhance anthocyanins isolation from grape pomace by pressurized hot water extraction. **Lwt**, v. 149, p. 111889, 2021.

Magalhães, L. et al. Methodological aspects about in vitro evaluation of antioxidant properties. **Analytica Chimica Acta**, v. 613, n. 1, p. 1-19, 2008.

Makara, C. **Extração e caracterização de compostos bioativos presentes no bagaço de uva.** 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

Malacrida, C. R.; Motta, S. Compostos fenólicos totais e antocianinas em suco de uva. **Food Science and Technology**, v. 25, p. 659-664, 2005.

Marfil, P. **Microencapsulação de óleo de palma por coacervação complexa em matrizes de gelatina/goma arábica e gelatina/alginato.** Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, 2014.

Mazza, K. **Extração assistida por ultrassom e microencapsulação por spray drying de compostos fenólicos do bagaço de uva.** Dissertação (Mestre em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Ciências de Alimentos, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.

McClements, D. Recent progress in hydrogel delivery systems for improving nutraceutical bioavailability. **Food Hydrocolloids**, v. 68, p. 238–245, 2017.

Menezes, R. C.; Silva, L. C.; Furtado, R. F. Gelificação iônica: técnica eficaz para encapsulação de compostos ativos -uma revisão. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**, p. 546, 2020.

Mohammadnejhad, S.; Kurek, M. Microencapsulation of anthocyanins—Critical review of techniques and wall materials. **Applied sciences**, v. 11, n. 9, 2021.

Moura, C. **Avaliação da atividade antioxidante de extratos etanólicos de resíduos provenientes da fabricação de vinho.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2014.

Moura, S. C. S. R. et al. Encapsulating anthocyanins from Hibiscus sabdariffa L. calyces by ionic gelation: Pigment stability during storage of microparticles. **Food Chemistry**, v. 241, p. 317-327, 2018.

Norkaew, O. et al. Effect of wall materials on some physicochemical properties and release characteristics of encapsulated black rice anthocyanin microcapsules. **Food Chemistry**, v. 294, p. 493–502, 2019.

Oancea, S.; Linn, Z. M. Anthocyanins: powerful natural antioxidant pigments with significant biomedical and technological applications. **Oxidation Communications**, v. 41, n. 1, 2018.

Oliveira, D. A. **Caracterização fitoquímica e biológica de extratos obtidos de bagaço de uva (*Vitis Vinifera*) das variedades Merlot e Syrah.** Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Florianópolis, 2012.

Oliveira, G. Determinação da capacidade antioxidante de produtos naturais in vitro pelo método do DPPH•: estudo de revisão. **Revista Brasileira de Plantas Medicinais**, n. 1, p. 36–44, 2015.

Oliveira, G. et al. **MDLGV-Indústria Ltda: Processo Produtivo de Whey Protein.** Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, 2018.

Oliveira, J. **Obtenção de microcápsulas do extrato de erva cidreira (*Melissa officinalis L.*), pelo processo de gelificação iônica: caracterização dos compostos bioativos e da capacidade antioxidante.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2020.

Pascual-Teresa, S.; Sanchez-Ballesta, M. T. Anthocyanins: from plant to health. **Phytochemistry reviews**, v. 7, p. 281-299, 2008.

- Pasin, B.; Azón, C.; Garriga, A. Microencapsulación con alginato en alimentos. Técnicas y aplicaciones. **Revista venezolana de Ciencia y Tecnología de Alimentos**, v. 3, n. 1, p. 130-151, 2012.
- Patil, J. et al. Ionotropic gelation and polyelectrolyte complexation: the novel techniques to design hydrogel particulate sustained, modulated drug delivery system: a review. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 5, n. 1, p. 241–248, 2010.
- Raddatz, G. C.; Menezes, C. R. Microencapsulação e co-encapsulação de compostos bioativos para aplicação em alimentos: desafios e perspectivas. **Ciência Rural**, v. 51, n. 3, 2021.
- Ramos, A. et al. Análise de compostos bioativos em alimentos utilizando espectrometria de massas por paper spray – uma breve revisão de literatura. **Ciências agrárias: o avanço da ciência no Brasil.**, v. 1, 2021.
- Ratnasooriya, C. C.; Rupasinghe, H. P. V. Extraction of phenolic compounds from grapes and their pomace using β -cyclodextrin. **Food Chemistry**, v. 134, n. 2, p. 625–631, 2012.
- Re, R. et al. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free radical biology and medicine**, v. 26, n. 9-10, p. 1231-1237, 1999.
- Rein, M. **Copigmentation reactions and color stability of berry anthocyanins**. Tese (Doutorado) – Universidade de Helsinque, Helsinque, 2005.
- Ren, S.; Jiménez-Flores, R.; Giusti, M. M. The interactions between anthocyanin and whey protein: A review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 20, n. 6, p. 5992–6011, 2021.
- Ribeiro, A. **Filmes ativos de pectina e compostos fenólicos da casca da manga para aplicação em embalagens de alimentos**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2022.
- Rispail, N.; Morris, P.; Webb, K. J. Phenolic compounds: extraction and analysis. **Lotus japonicus handbook**, p. 349–354, 2005.
- Rocha, L. **Desenvolvimento de micropartículas contendo suco de tomate via gelificação iônica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biomateriais)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2017.
- Rockenbach, I. I. et al. Influência do solvente no conteúdo total de polifenóis, antocianinas e atividade antioxidante de extratos de bagaço de uva (*Vitis vinifera*) variedades Tannat e. **Food Science and Technology**, p. 238–244, 2008.
- Rodrigues, L. et al. Microencapsulação de probióticos por gelificação iônica externa utilizando pectina. **Ciência e Natura**, v. 37, n. 5, p. 30–37, 2015.
- Roman-Benn, A. et al. Pectin: An overview of sources, extraction and applications in food products, biomedical, pharmaceutical and environmental issues. **Food Chemistry Advances**, v. 2, p. 100192, 2023.

Roselló-Soto, E. et al. Application of non-conventional extraction methods: Toward a sustainable and green production of valuable compounds from mushrooms. **Food Engineering Reviews**, v. 8, n. 2, p. 214–234, 2016.

Sabet, S. et al. The interactions between the two negatively charged polysaccharides: Gum Arabic and alginate. **Food Hydrocolloids**, v. 112, p. 106343, 2021.

Sampaio, G. **Encapsulação por gelificação iônica e spray drying de um concentrado rico em licopeno obtido a partir da melancia**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, 2018.

Sandoval-Castilla, O. et al. Textural properties of alginate–pectin beads and survivability of entrapped *Lb. casei* in simulated gastrointestinal conditions and in yoghurt. **Food Research International**, v. 43, n. 1, p. 111–117, 2010.

Schwartz, G. K. et al. Compostos bioativos do bagaço de uva (*Vitis vinifera*): seus benefícios e perspectivas para o desenvolvimento sustentável. **Tecnologia de Alimentos: Tópicos Físicos, Químicos e Biológicos**, p. 483–505, 2020.

Silva, C. Da; Garcia, V.; Franciscato, L. Extração assistida por ultrassom de compostos bioativos das cascas de lichia (*Litchi chinensis* Sonn.). **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 18, n. 1, p. 81-96, 2016.

Silva, J. **Identificação de compostos fenólicos, macroantioxidantes e avaliação da atividade antioxidante do bagaço de uva proveniente da indústria de sucos no Vale do São Francisco**. Dissertação (Mestrado) - Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira. Redenção, 2018.

Silva, J. T. et al. Grape Pomace Rich-Phenolics and Anthocyanins Extract: Production by Pressurized Liquid Extraction in Intermittent Process and Encapsulation by Spray-Drying. **Foods**, v. 13, n. 2, p. 279, 2024.

Silva, L. et al. Raleio de cachos em vinhedos de altitude e qualidade do vinho da cultivar Syrah. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 44, p. 148–154, 2009.

Simpson, N. et al. NMR properties of alginate microbeads. **Biomaterials**, v. 24, n. 27, p. 4941–4948, 2003.

Singleton, V.; Rossi, J. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, n. 3, p. 144–158, 1965.

Sormoli, M.; Langrish, T. Spray drying bioactive orange-peel extracts produced by Soxhlet extraction: Use of WPI, antioxidant activity and moisture sorption isotherms. **Food Science and Technology**, v. 72, p. 1-8, 2016.

Stănciu, N. et al. Investigations on binding mechanism of bioactives from elderberry (*Sambucus nigra* L.) by whey proteins for efficient microencapsulation. **Journal of Food Engineering**, v. 203, p. 197–207, 2018.

- Stojanovic, R. et al. Encapsulation of thyme (*Thymus serpyllum L.*) aqueous extract in calcium alginate beads. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 92, n. 3, p. 685–696, 2012.
- Suave, J. et al. Microencapsulação: Inovação em diferentes áreas. **Revista Saúde e Ambiente/Health and Environment Journal**, v. 7, n. 2, p. 12-20, 2006.
- Tan, J. et al. Ultrasound-assisted enzymatic extraction of anthocyanins from grape skins: Optimization, identification, and antitumor activity. **Journal of Food Science**, v. 85, n. 11, p. 3731–3744, 2020.
- Tao, Y. et al. Combining various wall materials for encapsulation of blueberry anthocyanin extracts: Optimization by artificial neural network and genetic algorithm and a comprehensive analysis of anthocyanin powder properties. **Powder Technology**, v. 311, p. 77–87, 2017.
- Tarone, A. **Extração, bioacessibilidade e encapsulação de compostos fenólicos da casca da jabuticaba.** Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, São Paulo, 2021.
- Tello, F. et al. Alginate and pectin-based particles coated with globular proteins: Production, characterization and anti-oxidative properties. **Food Hydrocolloids**, v. 43, p. 670–678, 2015.
- Thilakarathna, R. C. N. et al. A review on application of ultrasound and ultrasound assisted technology for seed oil extraction. **Journal of Food Science and Technology**, v. 60, n. 4, p. 1222–1236, 2023.
- Tzia, C.; Liadakis, G. **Extraction optimization in food engineering.** CRC Press, 2003.
- Valduga, E. et al. Extração, secagem por atomização e microencapsulamento de antocianinas do bagaço da uva “Isabel” (*Vitis labrusca*). **Ciência e Agrotecnologia**, v. 32, n. 5, p. 1568–1574, 2008.
- Vanderlei, D. R.; Quadros, C. P. De; Sá, C. S. De. Geleia de bagaço de uva e chia proveniente da produção vinícola da região do submédio São Francisco / Chia grape belly jelly from the vinicola production of the São Francisco submedio region. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 1, p. 4237–4248, 2020.
- Vaniski, R.; Corti, D.; Drunkler, D. Técnicas e materiais empregados na microencapsulação de probióticos. **Brazilian Journal of Food Research**, v. 8, n. 1, p. 156-184, 2017.
- Vieira, G. **Estudo dos processos de extração de antocianinas da polpa de juçara (*Euterpe edulis Mart.*) e da concentração do extrato por nanofiltração.** Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, São Paulo, 2015.
- Vitória, M. et al. The benefits of grape on human health: a review. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 14, 2021.
- Voronko, N. G.; Derkach, S. R.; Izmailova, V. N. Rheological properties of gels of gelatin with sodium alginate. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 75, n. 5, p. 790–794, 2002.

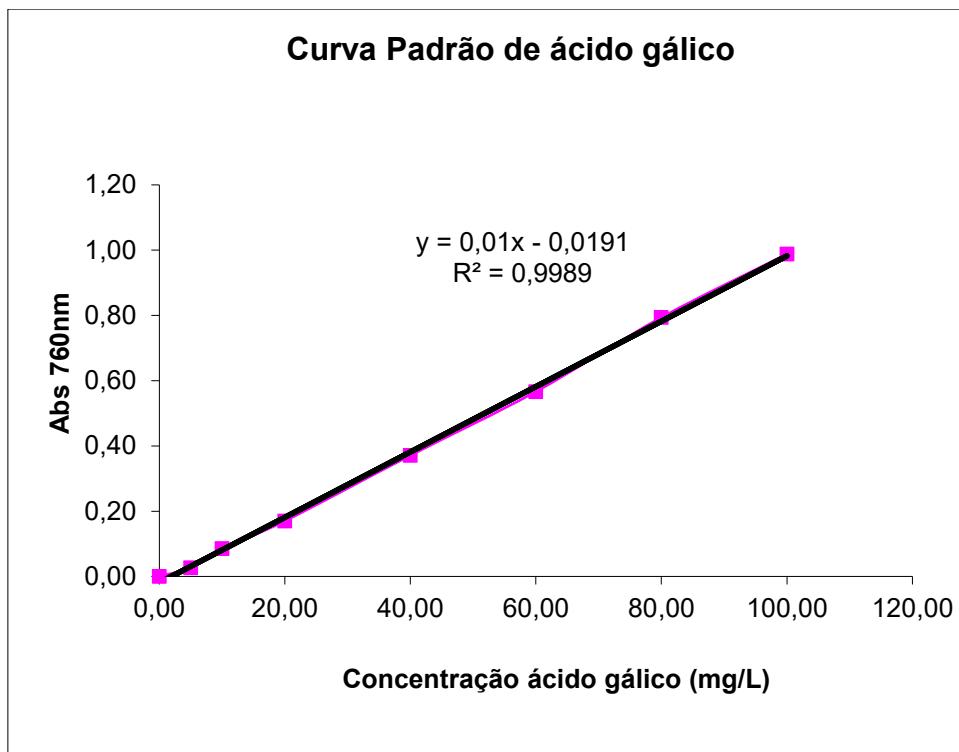
Wagoner, T.; Vardhanabhuti, B.; Foegeding, E. A. Designing Whey Protein-Polysaccharide Particles for Colloidal Stability. **Annual Review of Food Science and Technology**, v. 7, p. 93–116, 2016.

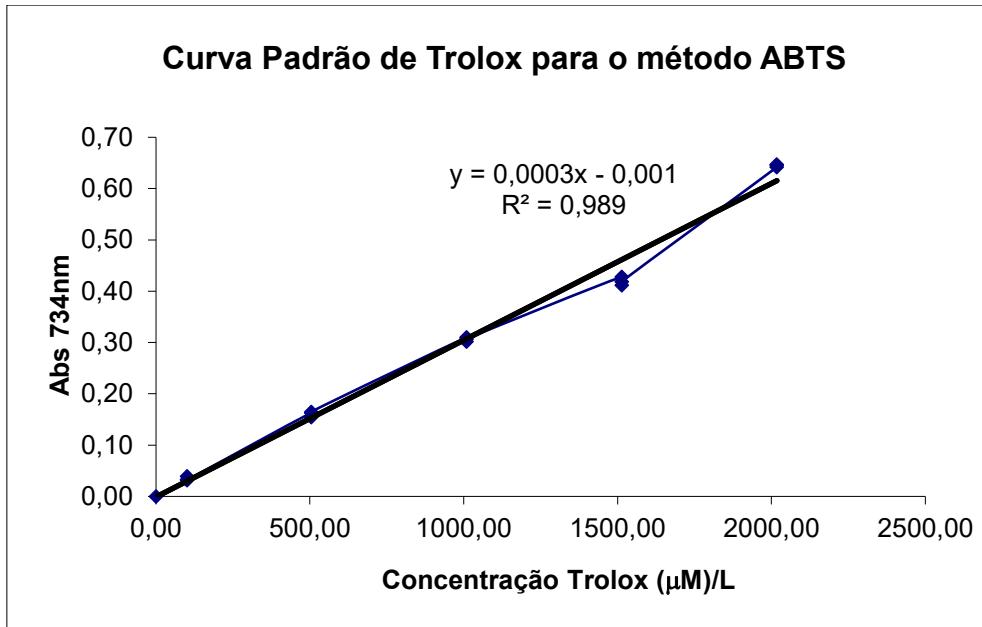
Walkenström, P. et al. Microstructure and rheological behaviour of alginate/pectin mixed gels. **Food Hydrocolloids**, v. 17, n. 5, p. 593–603, 2003.

Wang, L.; Weller, C. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. **Trends in Food Science & Technology**, v. 17, n. 6, p. 300–312, 2006.

Yang, J. S.; Xie, Y. J.; He, W. Research progress on chemical modification of alginate: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 33–39, 2011.

Yücetepe, M. et al. Unveiling the multifaceted world of anthocyanins: Biosynthesis pathway, natural sources, extraction methods, copigmentation, encapsulation techniques, and future. **Food Research International**, v.187, 2024.

APÊNDICE A – CURVA PADRÃO DE ÁCIDO GÁLICO

APÊNDICE B – CURVA PADRÃO DE TROLOX PARA O MÉTODO ABTS

APÊNDICE C – CURVA PADRÃO DE TROLOX PARA O MÉTODO DPPH