



Extração e microencapsulação por liofilização das antocianinas do bagaço da cultivar de Uva “BRS Magna”.

Extraction and freeze drying technique for microencapsulation of anthocyanins of agro-industrial waste from “BRS Magna” grape cultivar.

*Danilo Damico Brauna Avanso Urzulin, †Maiara Zanoelo, ‡Beatriz Godoy Martins Moreira,
§Edimir Andrade Pereira

RESUMO

A microencapsulação é uma tecnologia para proteção de ingredientes alimentícios. As antocianinas são pigmentos naturais que conferem cores atrativas e potencial benéfico à saúde, estando presentes em grande quantidade nas uvas. Neste trabalho, o corante foi extraído das cascas da uva BRS Magna, uma variedade desenvolvida pela EMBRAPA para elaboração de sucos, que também pode ser usada em cortes com outras cultivares conferindo-lhes cor, doçura, aroma e sabor. O extrato obtido foi microencapsulado por liofilização tendo como agente de parede a goma arábica. As análises de atividade de água (AW), colorimetria e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram utilizadas. A AW variou de 0,232 a 0,251 (parâmetros extremamente relevantes para estabilidade e armazenamento); as cápsulas apresentaram tamanhos entre 12,2 e 233,0 μm ; a luminosidade variou do claro ao escuro, com pigmentos vermelhos e azuis, de baixa pureza dos tons violeta-avermelhados com diferenças visivelmente perceptíveis. Concluiu-se que o processo pode ser uma alternativa de grande importância tanto de preservação das antocianinas, quanto na questão logística, facilitando o transporte, e também pela questão de armazenamento.

Palavras-chave: uva - subprodutos, corante natural, secagem, produto alimentício.

ABSTRACT

Microencapsulation is a technology for protecting food ingredients. Anthocyanins are natural pigments that provide attractive colors and beneficial health potential, being present in large quantities in grapes. In this work, the dye was extracted from the skins of the BRS Magna grape, a variety developed by EMBRAPA for the production of juices, which can also be used in cuts with other cultivars, giving them color, sweetness, aroma and flavor. The obtained extract was microencapsulated by lyophilization using gum arabic as a wall agent. Water activity (WA), colorimetry and scanning electron microscopy (SEM) analyzes were used. The AW ranged from 0.232 to 0.251 (extremely relevant parameters for stability and storage); the capsules had sizes between 12.2 and 233.0 μm ; the luminosity varied from light to dark, with red and blue pigments,

* Bacharelado em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil; danielourzulin@gmail.com

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Pato Branco (Pato Branco), Brasil; beatriz-gms@hotmail.com

‡ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Pato Branco (Pato Branco), Brasil; maiarazanoelo@alunos.utfpr.edu.br

§ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Pato Branco (Pato Branco), Brasil; edimir@utfpr.edu.br



SEI-SICITE 2021

Pesquisa e Extensão para um mundo em transformação

of low purity of reddish-violet tones with visibly perceptible differences. It was concluded that the process can be an alternative of great importance both for the preservation of anthocyanins, as in the logistic issue, facilitating the transport, and also for the storage issue.

Keywords: grape - subproducts, natural dye, drying, food product.

1 INTRODUÇÃO

Observando o cenário mundial de comércio de alimentos, pode-se perceber um aumento no consumo e na procura por produtos cada vez mais naturais ou próximos ao natural, cujo processamento e quantidade de aditivos químicos diversos, por vezes podem fazer mal à saúde dos consumidores.

Os corantes são aditivos alimentares que servem como conservantes, proteção contra alterações oxidativas e também para dar cor, aroma e sabor aos alimentos. Eles têm a finalidade de conferir, intensificar e padronizar a cor dos alimentos, dando ao produto uma aparência natural. Com isso, através da adição de um corante pode aumentar o interesse pelo produto. Utilizar de corantes naturais, extraídos de frutas como a uva, permite a substituição de corantes artificiais, já que estes possuem várias restrições em suas utilizações (MEZAROBÁ, 2001).

As uvas comuns representam mais de 80% da produção brasileira de uvas para processamento, o cenário de variedades brasileiro tem em sua composição cerca de 40 cultivares entre la bruscas, bouquinhas e híbridas interespecíficas. “BRS Magna” é o nome dado para uma cultivar de uva de ciclo intermediário e ampla adaptação climática, lançada como uma alternativa para a melhoria da coloração, da doçura e do sabor do suco de uva produzido no Brasil (RITSCHER *et al.*, 2012).

O bagaço da uva é um dos maiores problemas para a viticultura, levando em conta que ele em si não pode ser aproveitado para produção de sucos, vinhos, vinagres entre outros, e que ocupa cerca de 20% do volume total processado. Para a viticultura, este bagaço não é muito aproveitado, apesar de ser rico em antioxidantes, corantes e ácidos graxos (BUSTAMANTE *et al.*, 2011).

As antocianinas representam uma parte importante tanto em nível qualitativo como quantitativo dos flavonoides na uva. Estão presentes principalmente nas primeiras camadas de células da casca de uva. São pigmentos hidrossolúveis de diferentes cores, em tons vermelhos, rosa e violeta, amplamente distribuídos no reino vegetal. As antocianinas de maior importância na uva são: cianidina, peonidina, delphinidina, petunidina e malvidina. Esta última é o principal pigmento da uva, representando no mínimo 50% do teor total de antocianinas (GUERRA; BARNABÉ, 2005).

A baixa estabilidade destes compostos é o principal fator que dificulta sua aplicação como corante em alimentos e impulsiona o uso da técnica de microencapsulamento (CABRAL *et al.*, 2008).

Em vista disso, o presente trabalho visa produzir um pó microencapsulado, rico em antocianinas, uma classe de flavonóides, a partir do bagaço de uvas BRS Magna, uma cultivar da EMBRAPA.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Inicialmente foi preparado um extrato rico em antocianinas, a partir do bagaço das uvas triturado imerso em solução aquosa de metabisulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$). Essa mistura foi mantida em repouso por 36 h, e após esse período a solução foi filtrada com funil de Büchner, utilizado junto com um Kitassato e bomba a vácuo. Este filtrado foi rotaevaporado a 75 °C por um período de 45 min para eliminar o SO_2 até que a solução voltasse a coloração original da fruta, resultando num líquido denso de coloração roxa escura.



Após a obtenção do concentrado, foram separadas três amostras de 60 mL desse extrato, a primeira foi adicionada de igual volume de água destilada (A1) e as demais misturadas com uma solução de 10% e 20% de goma arábica A2 e A3, respectivamente. Após a homogeneização foram colocadas em potes plásticos menores, levadas ao freezer a aproximadamente -18°C , durante 12 h até o congelamento, sendo posteriormente levadas ao liofilizador, onde permaneceram durante 72 h para que ocorresse a secagem.

Após a liofilização, as amostras foram trituradas e enviadas para a Central de Análises da UTFPR, campus Pato Branco, onde foram realizadas as determinações de **atividade de água** (aw) pelo analisador de marca LabMaster Novasina, a **cor** pelo Colorímetro Konica Minolta (CR 400) com o iluminante D_{65} a partir do dados foi calculado o delta E (diferença total da cor) usando a equação $\Delta E = (L^{*2} + a^{*2} + b^{*2})^{0,5}$ e **microscopia eletrônica de varredura** (MEV) com equipamento de marca Hitachi, modelo TM3000 .

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 estão apresentadas as amostras microencapsuladas por liofilização A1 (extrato puro), A2 (extrato com 10% de goma arábica) e A3 (extrato com 20% de goma arábica).

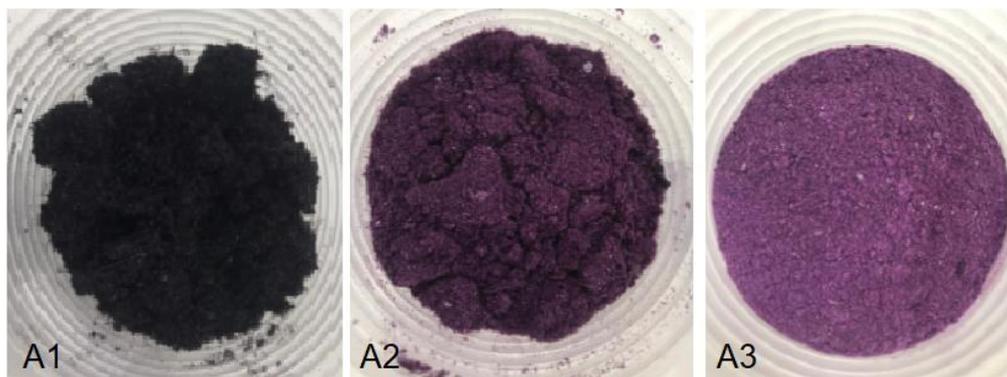


Figura 1 - Extratos liofilizados com diferentes concentrações de goma (0, 10 e 20%) (autoria própria, 2021).

Os extratos liofilizados demonstraram um resultado satisfatório quando analisados pela aparência, as colorações observadas variaram de uma amostra para a outra, sendo a mais escura a do extrato puro e a mais clara com maior percentual de agente encapsulante, foi percebido também que a amostra pura A1 apresentou higroscopicidade o que deve estar ligada à sua estabilidade física, química e microbiológica e a ausência de agente encapsulante.

Ao apreciar e julgar um alimento ingrediente alimentício, a decisão final de escolha está fortemente relacionada com a aparência externa, embora seja uma característica subjetiva, é um atributo que influencia de forma decisiva na aceitabilidade.

Valduga *et al.* (2008), ao obter corantes de antocianina na forma de pó a partir do bagaço de uva *Vitis labrusca* com o uso de atomização, observaram que a combinação de maltodextrina com goma arábica foi a melhor opção entre as formulações estudadas.

A goma arábica vem sendo utilizada em vários trabalhos de encapsulamento de sucos e polpa de frutas por apresentar excelente estabilidade contra a oxidação, baixo custo, propriedades emulsificantes, baixa viscosidade em soluções aquosas e retenção dos compostos voláteis (YOSHII *et al.*, 2001).



SEI-SICITE 2021

Pesquisa e Extensão para um mundo em transformação

Uma importante análise é a determinação da atividade de água, os dados das amostras incluindo a goma utilizada é apresentada na Tabela 1. As médias das coordenadas de cor CIELAB, CIECh obtidas e o delta E também encontram-se nesta tabela.

Amostra	aw	L*	a*	b*	C*	h	ΔE^*
**GA	0,299	76,68	2,44	10,78	11,71	77,95	-
A1	0,251	14,14	3,84	-0,50	3,87	352,62	-
A2	0,235	34,05	8,84	-2,59	9,21	343,62	22,52
A3	0,232	40,83	14,03	-5,90	15,20	337,16	32,87

Tabela 1 - Resultados da análise de atividade de água e de colorimétrica (autoria própria, 2021).

**Goma arábica (GA)

Valores de atividade de água entre 0 e 0,20 indicam que a água está fortemente ligada. Esse valor reduzido ocorre por conta da liofilização, pois reduz a umidade a valores em torno de 2%. Os valores baixos de atividade de água encontrados nas amostras A1, A2 e A3, indicam que não há possibilidade de proliferação de bactérias, leveduras e nem bolores deteriorantes, levando em conta que o valor de aw para o desenvolvimento de tais microrganismos é de respectivamente 0,90, 0,88 e 0,80, aproximadamente, nessas condições próximas de 1,00 a água livre é passível de ser utilizada em reações químicas, enzimáticas.

Os resultados são semelhantes aos apresentados por Moreira, Pesenti (2018). Na análise da cor pelo sistema Cie L*a*b* utilizado para a comunicação e expressão das cores, a goma arábica apresenta elevada luminosidade, com coordenadas cromáticas a* e b* que indicam a presença dos pigmentos vermelho e amarelo. Sob tipo de cor no sistema de coordenadas cartesianas do sistema Cie L*C*h entende-se que as parcelas de croma (C*) tem um aumento da pureza da cor, uma vez que vai se distanciando do zero, já o ângulo hue (h) que define a tonalidade indica um cor amarelo laranja, que de acordo com a claridade, move-se para o branco.

Quando se observam os resultados apresentados pelas amostras A1, A2 e A3, pode-se concluir que a luminosidade aumenta com o aumento da adição da goma arábica, ficando mais claras como esperado, da mesma forma que aumenta a intensidade do vermelho (a*) e do azul (- b*). Embora todos tenham ângulos (h) próximos, às diferenças entre eles dependem do valor mais puro de croma (C*) cuja distância radial aumenta e do aumento da luminosidade (L*), refletindo os tons violeta-avermelhados.

A avaliação de uma cor é mais do que uma expressão numérica. Normalmente é uma avaliação da diferença de cor (delta) de um padrão. Considerando a amostra A1 (sem agente encapsulante), a diferença ou distância total pode ser dada como um único valor. Considerando-se o $\Delta E = 3,7$ (PORTERO, 2010) como sendo o valor de acuidade visual, os resultados indicam que as diferenças entre as amostras, mesmo com variações estatisticamente significativas, não podem ser percebidas pela visão humana. Assim, os resultados de ΔE indicam que as amostras apresentam-se perceptivelmente diferentes.

Esses resultados, quando comparados aos obtidos por Moreira, Pesenti (2018), percebe-se grande diferença em todos os valores, visto que a técnica era *spray drying*, os agente encapsulante foi outro e as concentrações para a produção das amostras também foram outras, mostrando também uma diferença entre as uvas BRS Magna e as uvas BRS Violeta.

A microscopia eletrônica de varredura com aumento de 500 vezes das amostras dos extratos de antocianinas está apresentada na Figura 2.

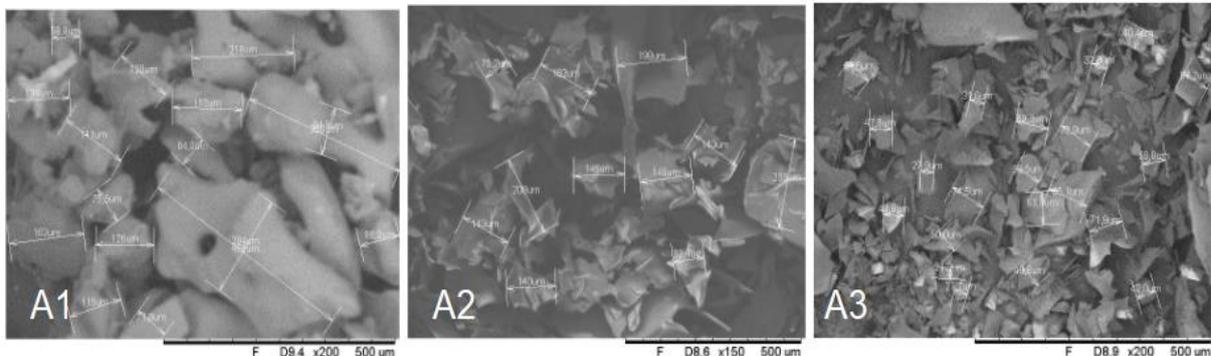


Figura 2 - MEV das Amostras A1, A2 e A3 (Fonte: central de análises UTFPR, 2021)

A respeito das análises de microscopia eletrônica de varredura, pelas imagens é possível identificar que em nenhuma das amostras houve a formação de microcápsulas, uma vez que seu tamanho não se encaixa nos tamanhos das cápsulas dessa categoria. As características morfológicas das antocianinas microencapsuladas com goma arábica como agente encapsulante, secagem por liofilização, seguida de trituração das partículas, apresentaram partículas com estrutura de placas disformes, de variados tamanhos, com a formação de mínimas cápsulas de tamanho variando de 12,2 a 233,0 µm. A liofilização, quanto aos aspectos nutricionais, se apresenta como um bom método, pois tem uma menor interferência no conteúdo de vitaminas (LEITE, 2018) e proporciona uma menor desnaturação proteica e a degradação do material encapsulado por *spray dryer* é maior comparado com o processo de liofilização (CAPARINO et al., 2012).

O método encapsulante de Moreira e Pesenti (2018), foi secagem por atomização, onde as microcápsulas obtidas foram de formato mais arredondado e de grandezas menores do que as do presente trabalho, variaram entre 1,85 e 9,48 µm.

4 CONCLUSÃO

O processo de microencapsulamento por liofilização evidencia seu potencial de aplicação como um ingrediente na indústria alimentícia.

A estabilidade das antocianinas é positivamente influenciada pela baixa atividade de água.

Para o observador diferenças na cor violeta-avermelhada das amostras é perceptível, valores de delta E na análise colorimétrica instrumental corroboram para este resultado sensorial.

Observa-se que foi possível obter uma estrutura amorfa que retém as antocianinas. A microcápsulas apresentaram estruturas irregulares de diferentes tamanhos que eventualmente formaram agregados, uma vez que o produto seco foi triturado em almofariz. Microcápsulas maiores contendo goma arábica apresentam menor difusão do núcleo, como também uma menor superfície de contato com os efeitos deletérios.

REFERÊNCIAS

BUSTAMANTE *et al.* Winery and distillery waste management: perspective and potential future uses. **II Sigera - International Symposium on Agricultural and Agroindustrial Waste Management**, p. 1-4, Foz do Iguaçu, Brazil, 2011.

CABRAL, L. M. C. et al. Produção de um Suco de Uva em Pó, Liofilizado e Pré-Concentrado por



SEI-SICITE 2021

Pesquisa e Extensão para um mundo em transformação

- Osmose Inversa. Comunicado Técnico 141, **Embrapa Uva e Vinho**, 2008
- CAPARINO, O. A.; TANG, J.; NINDO, C. I.; SABLANI, S. S.; POWERS, J. R.; FELLMAN, J. K. Effect of drying methods on the physical properties and microstructures of mango(*Philippine Carabao*) powder. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 111, p. 135-148, 2012.
- GUERRA, C.; BARNABÉ, D. Vinho. In: VENTURINI FILHO, W. G. (Coord.). **Tecnologia de bebidas: matéria-prima, processamento, BPF/APPCC, legislação, mercado**. São Paulo: Blücher, 2005. cap. 17, p. 423-452.
- LEITE, J. C. S. Processos de desidratação de hortaliças: Um estudo de caso da cenoura. 2018. 62 f. Trabalho de Conclusão de Curso. Curso de Engenharia Química, Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul, Ijuí.
- MOREIRA, B. G. M; PESENTI, M. C. **Microencapsulamento por Spray Dryer de Antocianinas Extraídas do Bagaço de Uva BRS Violeta (*Vitis labrusca*)**, 2018. 55 f Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco.
- MEZARROBA, M. E. de P. C. **Extração de antocianina de casca de uva isabel**, Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos, 2001, 99 f Universidade Federal de Santa Catarina.
- PORTERO, P. P. **Avaliação instrumental da correspondência de cor de resinas compostas em função de escala de referência, tonalidade, composição e espessura**. 2010. 137 f. Tese (doutorado em odontologia) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Odontologia de Araraquara.
- RITSCHER, P. *et al.* "BRS Magna": nova cultivar de uva para suco com ampla adaptação climática. **Embrapa Uva e Vinho**, p. 1-12, 2012.
- VALDUGA *et al.* Extração, secagem por atomização e microencapsulamento de antocianinas do bagaço da uva "Isabel" (*Vitis labrusca*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos. Ciência Agrotécnica**. v.32, n.5, 2008.
- YOSHII, H. *et al.* Flavor release from spray-dried maltodextrin/gum arabic or soy matrices as a function of storage relative humidity. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 2, p 55-61, 2001.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a UTFPR pela concessão da bolsa de Iniciação Científica.