

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

Mariane Santos Dorneles

**EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS E ULTRASSOM DE COMPOSTOS
BIOATIVOS DAS BRÁCTEAS DA *Araucaria angustifolia* E SEU
ENCAPSULAMENTO POR ATOMIZAÇÃO E LIOFILIZAÇÃO**

Porto Alegre

2019

Mariane Santos Dorneles

**EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS E ULTRASSOM DE COMPOSTOS
BIOATIVOS DAS BRÁCTEAS DA *Araucaria angustifolia* E SEU
ENCAPSULAMENTO POR ATOMIZAÇÃO E LIOFILIZAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos do Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Caciano Pelayo Zapata Noreña

Porto Alegre

2019

CIP - Catalogação na Publicação

Dorneles, Mariane Santos
EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS E ULTRASSOM DE
COMPOSTOS BIOATIVOS DAS BRÁCTEAS DA *Araucaria*
angustifolia E SEU ENCAPSULAMENTO POR ATOMIZAÇÃO E
LIOFILIZAÇÃO / Mariane Santos Dorneles. -- 2019.
122 f.
Orientador: Caciano Pelayo Zapata Noreña.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Instituto de Ciência e Tecnologia
de Alimentos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Alimentos, Porto Alegre, BR-RS, 2019.

1. Brácteas de *Araucaria angustifolia*. 2. Extração
assistida por micro-ondas. 3. Compostos fenólicos. 4.
Taninos condensados. 5. Encapsulamento. I. Noreña,
Caciano Pelayo Zapata, orient. II. Título.

Mariane Santos Dorneles

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS E ULTRASSOM DE COMPOSTOS
BIOATIVOS DAS BRÁCTEAS DA *Araucaria angustifolia* E SEU ENCAPSULAMENTO
POR ATOMIZAÇÃO E LIOFILIZAÇÃO

Submetido como requisito parcial para obtenção do título de:

MESTRE EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA)
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Aprovada em: ____ / ____ / ____

Pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Caciano Pelayo Zapata Noreña

Orientador – PPGCTA/UFRGS

Prof. Dr. Éder Cláudio Lima

Banca – UFRGS

Prof^a Dr^a. Juliane Elisa Welke - UFRGS

Banca – PPGCTA/UFRGS

Prof^a Dr^a. Paula Rossini Augusti – UFRGS

Banca – PPGCTA/UFRGS

Homologada em: ____ / ____ / ____

Por:

Prof. Dr. Eliseu Rodrigues

Coordenador do Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Tecnologia de
Alimentos (PPGCTA-ICTA/UFRGS)

Prof^a. Dr^a. Simone Hickmann Flôres

Diretora do Instituto de Ciência e
Tecnologia de Alimentos ICTA/UFRGS

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a “Energia” criadora da vida, pela proteção e pelas conquistas.

A minha família agradeço pelo amor incondicional, o apoio em todos os momentos e a compreensão pela ausência. Sem vocês nada seria possível, e nada teria valor. Pai e mãe obrigada por tudo! Rafaela, Valentina e Tiago (cunhado), obrigada por estarem sempre presentes em minha vida, pela parceria nas horas boas e ruins.

Ao meu marido Tiago, não há palavra que mensure o que sinto por ti. Obrigada por encarar meus sonhos junto comigo. Por compreender minha ausência, minhas angústias, minha irritação... E fazer meus dias felizes. Te amo!

Ao meu Orientador Caciano, minha gratidão pela acolhida e ensinamentos recebidos. Agradeço pela confiança depositada na minha pessoa, e por todo o apoio para a realização deste trabalho. Fico imensamente feliz em ter como Orientador um profissional comprometido, responsável e ético que és. Meu muito obrigada de coração.

À Luana (Lu), aquela pequena grande mulher que conheci em um dia de seleção, e que de cara simpatizei, e quem diria que ela se tornaria a melhor vizinha que se pode ter? Com certeza o mestrado não seria igual sem a presença desta que se tornou uma grande amiga, que sempre me acolheu, ajudou e aturou nos momentos mais tensos deste período. Obrigada por tudo!

À Liliana (Lili), que me aguentou perguntando tudinho naqueles primeiros dias (desesperadores) de Lab, e que em apenas um dia de conversa já tínhamos contado uma boa parte de nossa vida. Obrigada por me ouvir, por me ajudar e por ter se tornando tão importante na minha vida, e desculpa o meu jeito “sincero” de ser.

Ao Cassiano (Júnior), não tenho palavras para descrever minha gratidão! Sem a tua ajuda eu não teria conseguido. Obrigada por ter feito parte de cada etapa deste trabalho, desde o recebimento das amostras até a última palavra escrita.

À Fernanda (Fê) e ao Loleny (Lole) que fizeram o Lab 116 o melhor. Obrigada por me ajudarem sempre, por ouvirem meus desabafos, por tirarem as dúvidas, por estarem do meu lado agora nesse finalzinho “puxado” e por serem estes Doutorandos que são meus maiores exemplos de dedicação e comprometimento! Espero poder retribuir toda a força que me deram!

As melhores bolsistas que o Lab podia ter, Camille e Eduarda, meu muito obrigada! Vocês fizeram meus dias mais felizes. Eduarda, cada parte deste trabalho tem o teu empenho e dedicação, sou grata pelo teu engajamento e responsabilidade!

À Andréia que chegou de mansinho e conquistou nossos corações com a sua alegria e espontaneidade, obrigada pelo carinho e ajuda que recebi.

Aos “agregados” do Lab 116, Eli e Cristian, muito obrigada pelas conversas e ajuda recebida.

Aos professores do ICTA agradeço os ensinamentos recebidos, e toda a ajuda oferecida, seja nas dúvidas ou empréstimos de materiais e equipamentos.

Aos funcionários, em especial a Ana, Michele, Edgar e Diogo por todo o apoio nas análises, equipamentos e manutenções.

Aos professores, Dr. Éder Cláudio Lima, Dr^a Juliane Elisa Welke, Dr^a Paula Rossini Augusti, meu muito obrigada pela participação em minha banca examinadora.

As empresas SETA S/A, Laboratório Químico Farmacêutico Tiaraju Ltda e R & S Blumos pelo materiais cedidos.

Agradeço imensamente a Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos do Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, a possibilidade de execução da presente pesquisa, contribuindo com meu crescimento profissional. Agradeço também ao apoio financeiro recebido da CAPES, CNPQ e FAPERGS.

*Ninguém nasce feito, é experimentando-nos
no mundo que nós nos fazemos.*

Paulo Freire

RESUMO

Conífera nativa da região sul e sudeste do Brasil a *Araucaria angustifolia*, sofreu através dos anos com a exploração indiscriminada de sua madeira, mas converteu-se numa espécie símbolo do sul do Brasil, devido ao consumo, pela população, das suas sementes comestíveis, os pinhões. Atualmente, as cascas dos pinhões e brácteas (sementes estéreis) da araucária são descartadas no ambiente sem reaproveitamento, porém estes subprodutos são fontes de compostos fenólicos, que podem ser usados para agregar valor. Para a extração de compostos bioativos tem sido empregado técnicas não convencionais que diminuem o uso de solventes orgânicos e o gasto energético. Por outro lado, o encapsulamento destes compostos busca garantir sua estabilidade e minimizar as limitações na aplicação industrial. À vista disso, o presente estudo objetivou avaliar a extração de compostos bioativos das brácteas da *Araucaria angustifolia*, através das extrações assistida de micro-ondas (EAM) e ultrassom (EAU) e o posterior encapsulamento do extrato através dos métodos de atomização e liofilização, utilizando pectina (PEC), colágeno hidrolisado (CH), polidextrose (PD) e goma guar parcialmente hidrolisada (GGPH) como materiais de parede. Para a EAU utilizou-se as potências de 250, 350 e 450 W, e tempos de 10, 15 e 20 min; e na EAM foram usadas potências de 700, 800 e 1000 W com tempos de 10, 15 e 20 min. A extração assistida por micro-ondas com o tempo de 20 min e potência de 1000 W resultou na melhor condição de extração, com teores de 47,61 mg g⁻¹ (b.s) EAT, 27,09 mg g⁻¹ (b.s) EAT, 779,95 mg g⁻¹ (b.s) ECAT, 427,28 μmol g⁻¹ (b.s) ET, 467,79 μmol g⁻¹ (b.s) ET para compostos fenólicos totais, taninos totais, taninos condensados, e atividade antioxidante por ABTS e DPPH, respectivamente. Essa condição quando comparada com a extração exaustiva realizada, não apresentou diferenças significativas quanto aos compostos fenólicos totais, taninos totais e taninos condensados, enquanto que a atividade antioxidante por DPPH apresentou valores maiores. Este mesmo extrato (1000 W; 20 min) foi encapsulado por atomização e liofilização, utilizando misturas de PEC-CH e PD-GGPH, adicionadas ao extrato nas proporções de (0,25:0,75:9; m/m/m) e (0,5:0,5:9; m/m/m), respectivamente. Os testes reológicos realizados nessas dispersões indicaram que ambas apresentaram comportamento de fluidos não-Newtonianos. Os pós obtidos com PD-GGPH resultaram nos maiores teores de compostos fenólicos totais (42,50 e 47,44 mg g⁻¹ (b.s) EAT), taninos totais (36,88 e 40,91 mg g⁻¹ (b.s) EAT), taninos condensados (498,46 e 669,58 mg g⁻¹ (b.s) ECAT) e atividade antioxidante por ABTS (264,97 e 267,24 μmol g⁻¹ (b.s) ET) e DPPH (139,78 e 157,83 μmol g⁻¹ (b.s) ET) atomizados e liofilizados, respectivamente. Com relação às características físico-químicas, todos os pós apresentaram baixa atividade de água entre 0,19 e

0,35 e umidades de 1,52 a 3,48 %. A higroscopicidade foi elevada em todas as amostras com valores que variaram entre 30,68 a 45,27 %, enquanto que a solubilidade em água apresentou os melhores valores para os pós encapsulados com PD-GGPH, atomizado e liofilizado, com valores de 98,00 e 97,69 %, respectivamente. A microscopia eletrônica de varredura dos pós atomizados com PD-GGPH mostraram partículas com formato esférico regular, enquanto os pós de PEC-CH, exibiram formato irregular com a presença de rugosidade. Os pós liofilizados das duas dispersões apresentaram tamanhos e formas irregulares, devido principalmente a moagem realizada após liofilização. Os resultados do FTIR indicaram que o encapsulamento foi proporcionado por interações físicas entre os encapsulantes e os compostos fenólicos. A análise termogravimétrica indicou que a partir dos 220 °C iniciam-se as reações que desestruturam os materiais de parede, deixando os compostos encapsulados expostos, suscetíveis à degradação. A avaliação do armazenamento em condições aceleradas (temperaturas de 35 e 55 °C com 75 e 90 % de umidade relativa durante 35 dias) indicou que nos pós obtidos não ocorreram reduções significativas nos teores de compostos fenólicos e taninos totais durante o período de estocagem avaliado, havendo em algumas condições, o aumento destes teores no final da armazenagem, sendo que os pós resultantes da encapsulação com PEC-CH apresentaram os maiores aumentos com 70,7 e 101,9 % para compostos fenólicos totais e 81,0 e 116,0 % para taninos totais, atomizados e liofilizados, respectivamente. Estes aumentos se devem às reações de hidrólises e/ou reações de polimerizações que possam ter ocorrido durante a estocagem. Com os resultados obtidos tem-se que as brácteas de *Araucaria angustifolia* são fontes de compostos bioativos, sendo possível sua obtenção através da extração assistida por micro-ondas, e que seu encapsulamento permite a aplicação em formulações alimentícias.

Palavras-chave: Brácteas de *Araucaria angustifolia*. Extração assistida por micro-ondas. Extração assistida por ultrassom. Encapsulamento. Taninos condensados.

ABSTRACT

Araucaria angustifolia, a native southern and southeastern Brazilian plant, has suffered through the years with the indiscriminate exploitation of its wood, but it has become a symbolic species in Brazil, due to the population's consumption of its edible seeds, named *pinhão*. At present, the bark of pine nuts and bracts (sterile seeds) of *Araucaria* are discarded in the environment without any reuse, but these by-products are considerable sources of phenolic compounds, which can be used to add value. For the extraction of the bioactive compounds, several unconventional techniques have been applied to minimize the use of organic solvents and energy expenditure. On the other hand, the encapsulation of these compounds seeks to guarantee the stability and to minimize the limitations in the industrial application. Therefore, the present study aimed to evaluate the extraction of bioactive compounds from *Araucaria angustifolia* bracts through assisted microwave extractions (MAE) and ultrasound (UAE) and subsequent encapsulation of the extract through spray drying and freeze drying methods, using pectin (PEC), hydrolyzed collagen (HC), polydextrose (PD) and partially hydrolyzed guar gum (PHGG) as wall materials. For UAE, potencies of 450, 350 and 250 W and times of 10, 15 and 20 min were used; for MAE it was used potencies of 1000, 800 and 700 W with times of 10, 15 and 20 min. The MAE with the time of 20 min and power of 1000 W resulted in the best extraction condition, with contents of 47.61 mg g⁻¹ (d.b)_{EAT}, 27.09 mg g⁻¹ (d.b)_{EAT}, 779.95 mg g⁻¹ (d.b)_{ECAT}, 427.28 μmol g⁻¹ (d.b)_{ET}, 467.79 μmol g⁻¹ (d.b)_{ET} for total phenolic compounds, total tannins, condensed tannins, and antioxidant activity by ABTS and DPPH assays, respectively. This condition, when compared to the exhaustive extraction, did not show significant differences in total phenolic compounds, total tannins and condensed tannins, while the antioxidant activity by DPPH presented higher values. The same extract (1000 W, 20 min) was encapsulated by spray drying and freeze drying using mixtures of PEC-HC and PD-PHGG added to the extract in the proportions of (0.25:0.75:9) and (0.5:0.5:9) (w/w/w), respectively. The rheological tests performed on these dispersions indicated that both presented non-Newtonian fluid behavior. The PD-PHGG powders produced by spray drying and freeze drying, presented respectively: the highest total phenolic compounds (42.50 and 47.44 mg g⁻¹ (d.b)_{EAT}), total tannins (36.88 and 40.91 mg g⁻¹ (d.b)_{EAT}), condensed tannins (498.46 and 669.58 mg g⁻¹ (d.b)_{ECAT}) and antioxidant activity by ABTS (264.97 and 267.24 μmol g⁻¹ (d.b)_{ET}) and DPPH (139.78 and 157.83 μmol g⁻¹ (d.b)_{ET}). Regarding the physical-chemical characteristics, all the powders had low water activity between 0.19 and 0.35 and humidities of 1.52 to 3.48 %. The hygroscopicity was high in all samples with values ranging from 30.68 to 45.27 %, while the

solubility presented the best values for the powders encapsulated with PD and PHGG, spray dried and freeze dried, with values of 98.00 and 97.69 %, respectively. Scanning electron microscopy of PD-PHGG spray dried powders showed regular spherical-shaped particles, whereas PEC-HC powders exhibited irregular shape with the presence of roughness. The freeze dried powders of the two dispersions presented irregular sizes and shapes, mainly due to the grinding performed after freeze drying. The FTIR results indicated that the encapsulation was provided by physical interactions between the encapsulants and phenolic compounds. The thermogravimetric analysis indicated that the reactions that destructure the wall materials begin at 220 °C, exposing the encapsulated compounds leading to susceptible degradation. The evaluation of the storage under accelerated conditions (temperatures of 35 and 55 °C with 75 and 90 % relative humidity for 35 days) indicated that there were no significant reductions in the contents of phenolic compounds and total tannins in the obtained powders during the evaluated storage period. However, in some conditions, there was an increase of these contents at the end of the storage, and the powders resulting from the encapsulation with PEC-HC showed the highest increases with 70.7 and 101.9 % for total phenolic compounds and 81.0 and 116.0 % for total, spray dried and freeze dried tannins, respectively. These increases might be due to hydrolysis reactions and / or polymerization reactions that may have occurred during storage.

Keywords: *Araucaria angustifolia* bracts. Microwave assisted extraction. Ultrasonic assisted extraction. Encapsulation. Condensed tannins.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	12
OBJETIVOS	15
OBJETIVO GERAL.....	15
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
1 <i>Araucaria angustifolia</i>	16
2 Compostos bioativos	18
2.1 Compostos fenólicos	19
2.1.1 <i>Taninos</i>	21
2.2 <i>Atividade antioxidante</i>	22
3 Processos de extração	23
3.1 <i>Micro-ondas</i>	24
3.2 <i>Ultrassom</i>	26
4 Encapsulamento	27
4.1 <i>Atomização (Spray drying)</i>	28
4.2 <i>Liofilização (Freeze drying)</i>	31
4.3 <i>Materiais de parede</i>	32
4.3.1 <i>Goma guar parcialmente hidrolisada</i>	33
4.3.2 <i>Polidextrose</i>	34
4.3.3 <i>Colágeno hidrolisado</i>	34
4.3.4 <i>Pectina</i>	35
CAPÍTULO 2 – EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS DE BRÁCTEAS DA <i>Araucaria angustifolia</i> POR EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS E ULTRASSOM	37
CAPÍTULO 3 – ENCAPSULAMENTO DO EXTRATO OBTIDO POR EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS DAS BRÁCTEAS DA <i>Araucaria angustifolia</i>	63
CAPÍTULO 4 – DISCUSSÃO GERAL	101
CONSIDERAÇÕES FINAIS	107
PERSPECTIVAS	108
REFERÊNCIAS	109

INTRODUÇÃO

Atualmente, na sociedade existe uma crescente preocupação com a saúde e com o consumo de produtos alimentícios saudáveis. Os alimentos devem, além de satisfazer a fome e fornecer os nutrientes necessários, prevenir doenças, além de aumentar o bem estar físico e mental dos consumidores (Đorđević et al., 2015), sendo crescente a demanda por alimentos funcionais como tendência em todo o mundo. Os compostos bioativos presentes em diversos alimentos, entre eles aqueles com propriedades antioxidantes, são alvos desta demanda, por estarem presentes nas dietas e formulações (Dias et al., 2017).

Os compostos fenólicos conhecidos por sua atividade antioxidante fornecem inúmeros benefícios à saúde, auxiliando na prevenção de diversas doenças tais como o câncer e problemas cardiovasculares, sendo sua ação dependente da quantidade ingerida através da dieta e da biodisponibilidade dos mesmos (Manach et al., 2004).

Devido a estes benefícios, diversas pesquisas e aplicações dos compostos fenólicos em alimentos funcionais estão sendo realizadas, quanto à preservação de sua estabilidade, bioatividade e biodisponibilidade (Fang e Bhandari, 2010; Dias et al., 2017).

Diferentes métodos de extração podem ser utilizados para a separação destes compostos da matriz, entre eles, tem-se os métodos convencionais baseados no uso de solventes orgânicos e altas temperaturas, que se caracterizam por apresentar alto potencial poluidor e gasto energético, longos tempos de extração, não sendo recomendáveis para a extração de compostos termolábeis (Dai e Mumper, 2010). Com o objetivo de minimizar as limitações apresentadas pelas técnicas convencionais de extração, surgem tecnologias alternativas, como a extração assistida por ultrassom (EAU) e a extração assistida por micro-ondas (EAM), que apresentam menor gasto energético, menor tempo de extração, baixo consumo de solventes e podem ser utilizadas para extração de compostos sensíveis à altas temperaturas (Chemat et al., 2011; Chan et al., 2014; Barba et al., 2016).

Quando os compostos fenólicos são isolados ou separados de suas matrizes, estes podem se tornar muito instáveis quimicamente devido a diversos fatores ambientais, tais como, a presença de oxigênio, luz e umidade. Neste contexto, muitos desafios tecnológicos são enfrentados pela indústria alimentícia, referentes ao uso de alimentos enriquecidos com compostos bioativos, pois estes além de serem estáveis precisam manter as suas propriedades funcionais durante o processamento, armazenamento e no processo digestivo (Champagne e Fustier, 2007; Dias et al., 2017).

Uma das formas encontradas pela indústria alimentícia para comercializá-los e usá-los em diversas aplicações tem sido o isolamento de seu entorno mediante a encapsulação. Esta

tecnologia permite o revestimento destes compostos com o emprego de materiais denominados encapsulantes ou de parede, formando partículas de diversos diâmetros variando de alguns nanômetros a alguns milímetros (Champagne e Fustier, 2007).

A técnica de encapsulamento pode ser realizada por diferentes métodos e a escolha mais adequada depende basicamente do tipo de material a ser encapsulado e das características que o produto final deve apresentar para que possam ser utilizados de forma eficiente. Além disso, o material de parede a ser empregado nas partículas tem uma grande influência nas propriedades dos compostos encapsulados, principalmente na eficiência de encapsulação (Dias et al., 2017) e dos sistemas de liberação controlada. Entre os materiais que podem ser utilizados como encapsulantes está o colágeno, uma proteína de origem animal, cuja função é contribuir com a integridade estrutural dos tecidos, apresenta baixa viscosidade em solução aquosa, odor e sabor neutro, além de outras características que permite sua utilização em uma ampla variedade de produtos (Denis et al., 2008). O uso de fibras dietéticas, além de conferir proteção aos compostos, atuam como auxiliares na prevenção de inúmeras doenças e podem apresentar propriedades prebióticas. Entre elas, podemos citar a pectina, polidextrose e a goma guar parcialmente hidrolisada.

Atualmente muitos recursos naturais e subprodutos, reconhecidos como fonte de nutrientes e de compostos bioativos, não são adequadamente aproveitados. É o que ocorre com o pinhão, semente comestível da *Araucaria angustifolia*, largamente consumido no sul do Brasil, que após seu cozimento em água tem sua casca retirada e descartada (Lima et al., 2007). Outro subproduto gerado pela araucária são as brácteas que são as sementes estéreis que se encontram na pinha junto aos pinhões, não possuindo nenhuma utilidade comercial (Souza et al., 2014). Importante ressaltar que tanto cascas como brácteas representam um grande volume de produção anualmente e são descartadas no ambiente, demorando considerável tempo para serem degradadas (Brasil et al., 2006; Souza et al., 2014).

Estudos mostram que o pinhão possui quantidades consideráveis de compostos fenólicos, sendo que estes estão em maior número em sua casca (Cordenunsi et al., 2004; Koehnlein et al., 2012). Assim como as cascas do pinhão, as brácteas de araucária, também são fontes destes compostos (Michelon et al., 2012; Souza et al., 2014). O principal grupo dos compostos fenólicos presentes no revestimento do pinhão são os taninos condensados de alta massa molecular. Estes compostos possuem maior atividade antioxidante que os compostos fenólicos simples, sendo considerados antioxidantes naturais importantes que podem ser alternativas aos antioxidantes sintéticos usados em sistemas alimentares (Troszynska e Ciska, 2002; Cordenunsi et al., 2004; Koehnlein et al., 2012).

A exploração predatória das florestas de araucárias iniciada no início do século 19, levaram a redução de sua área original a menos de 3 % (BRDE, 2005). Em vista disso em 2001 a resolução n° 278 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, suspendeu o corte e exploração de espécies ameaçadas de extinção, entre elas a araucária, limitando a exploração desta espécie (Silva et al., 2009; Figueiredo Filho, 2011). Com isso, do ponto de vista ecológico e de conservação desta espécie, produtores rurais, que antes exploravam a madeira das araucárias, observaram a possibilidade de geração de renda, através das sementes comestíveis, os pinhões, que passaram a ser considerado o principal produto comercial, uma vez que, é fonte rica em amido, proteínas e gorduras, podendo ser utilizados na alimentação humana, de animais domésticos e silvestres (Guerra et al., 2002; Santos et al., 2002; CONAB, 2014).

O pinhão representa grande importância cultural, econômica e ambiental na região sul do Brasil e o seu consumo faz parte dos costumes da população. Seu maior volume de comercialização ocorre nos meses de junho e julho quando ocorrem às festividades típicas da região, com destaque para as tradicionais Festas do Pinhão que ocorrem em Lages/SC e São Francisco de Paula/RS e festas juninas (Santos et al., 2002; BRDE, 2005; Cornejo et al., 2014).

Desta forma é de grande importância comercial e ambiental que seja realizado o aproveitamento integral de subprodutos e resíduos da pinha da araucária. Além de sua utilização como fonte de compostos fenólicos, proporcionará um alto valor agregado à cadeia produtiva deste produto e estimularia a preservação desta espécie, ameaçada de extinção, além de aumentar a renda dos pequenos agricultores.

Assim, este trabalho justifica-se pela utilização de um subproduto, as brácteas de *Araucaria angustifolia*, geralmente descartadas no meio ambiente, para a extração de compostos bioativos e sua encapsulação utilizando-se materiais de parede com potencial aplicação em produtos alimentícios, gerando diversos benefícios à saúde dos consumidores, bem como o provimento de fonte de renda a produtores rurais.

O presente estudo está organizado da seguinte forma: O Capítulo 1 constitui-se na revisão bibliográfica que aborda os principais assuntos propostos. Os Capítulos 2 e 3 apresentam o desenvolvimento do trabalho, em formato de artigos científicos, apresentando metodologias, resultados obtidos e discussão. No capítulo 4 é apresentada a discussão geral do trabalho e ao final constam as considerações finais e as perspectivas.

OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Obter compostos bioativos das brácteas de *Araucaria angustifolia* através da extração assistida por micro-ondas (EAM) e ultrassom (EAU) e o encapsulamento do extrato através dos métodos de atomização e liofilização.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair compostos bioativos de brácteas de *Araucaria angustifolia* através dos métodos de extração aquosa assistida por micro-ondas e ultrassom;
- Quantificar os compostos fenólicos, taninos totais, taninos condensados e atividade antioxidante por ABTS e DPPH, presentes nas brácteas de *Araucaria angustifolia*;
- Encapsular o extrato contendo os compostos bioativos através de atomização e liofilização utilizando-se pectina, colágeno hidrolisado, goma guar parcialmente hidrolisada e polidextrose como materiais de parede;
- Avaliar as características físico-químicas e estruturais dos pós encapsulados, assim como sua estabilidade em condições aceleradas de armazenamento.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1 *Araucaria angustifolia*

A *Araucaria angustifolia* é uma espécie de conífera nativa do Brasil, popularmente conhecida como araucária, Pinheiro Brasileiro, Pinheiro do Paraná, Pinho, entre outros (Freitas et al., 2009). Está inserida no domínio da Mata Atlântica, classificada como Floresta Ombrófila Mista, também denominada como Floresta de Pinheiros, Pinhais e Mata de Araucária (BRDE, 2005). Sua distribuição abrange os estados da região sul: Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul e algumas populações esparsas na região Sudeste (Peralta et al., 2016), representando a conífera de maior importância econômica para o Brasil (Sant'Anna et al., 2016).

A araucária é uma espécie de grande porte, sua altura pode variar de 10 a 35 m e o diâmetro de 0,5 a 1,2 m (Carvalho, 2004). Planta dioica, possuindo espécimes masculinas e femininas, sendo necessário a polinização para a produção de sementes, que são desenvolvidas nas plantas femininas (Branco et al., 2015, Peralta et al., 2016). As sementes desenvolvidas constituem-se na parte comestível, conhecida como pinhões, e são formadas em pinhas, onde são encontradas além dos pinhões, as brácteas, caracterizadas como sementes estéreis (Souza et al., 2014).

As pinhas (Figura 1) se desenvolvem nos galhos, entre uma a duas em cada ramo e possuem de 10 a 25 cm de diâmetro, constituídas de 5 a 150 sementes de cor acastanhada, chegando a pesar até 4,7 kg (Cornejo et al., 2014).

Como a araucária é uma árvore dominante, outras espécies vegetais, tolerantes à sombra, abrigam-se em suas florestas, e com o amadurecimento de suas pinhas, as sementes servem como alimentos a diversos animais, tornando esta espécie fundamental ao ecossistema (Auler et al., 2002). No entanto, as reservas naturais das araucárias foram reduzidas em menos de 3 % de sua área original, devido ao processo intenso de exploração predatória iniciado no século 19 (BRDE, 2005). A exploração intensa ocorreu devida à comercialização de madeira, de qualidade excelente para fabricação de móveis e a construção civil, assim como a produção de papel e celulose (Figueiredo Filho, 2011). Além de sua exploração excessiva para fins comerciais, o desmatamento para a implementação da agricultura em larga escala, também colocou em risco de extinção a espécie (Daudt et al., 2014).



Figura 1 – Pinha, sementes e brácteas.

Fonte: A autora.

Em 1992, a espécie foi incluída na lista oficial de espécies da flora brasileira ameaçadas de extinção do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA. Em 2001 a resolução nº 278 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA suspendeu o corte e exploração de espécies ameaçadas de extinção que estavam inclusas na lista oficial, e com isso limitou-se a exploração da espécie (Silva et al., 2009). Desta forma, a legislação impede a exploração extrativista da araucária, para o corte de madeira.

Neste contexto, os produtores rurais, que antes exploravam os produtos madeiráveis das araucárias, tiveram que usufruir das qualidades oferecidas pela espécie para buscar outras fontes de renda (Figueiredo Filho, 2011). Inúmeros subprodutos florestais não madeiráveis são provenientes das araucárias, dentre eles, os pinhões, que passaram a ser considerados o principal produto comercial, uma vez que, são fonte rica em amido, proteínas e gorduras, podendo ser utilizados na alimentação humana, de animais domésticos e silvestres (Auler et al., 2002; Guerra et al., 2002; Santos et al., 2002; CONAB, 2014).

Na região sul e em algumas partes do sudeste do Brasil o pinhão tem grande importância cultural, econômica e ambiental e o seu consumo faz parte dos costumes da população, sendo encontrados em maiores quantidades nos meses de abril a agosto, com maior volume de comercialização nos meses de junho e julho quando ocorrem às festividades típicas da região, com destaque para as tradicionais Festas do Pinhão que ocorrem em Lages/SC e São Francisco de Paula/RS e as festas juninas (BRDE, 2005; Thys et al., 2010).

A pinha ao amadurecer rompe-se espalhando as sementes por vários metros ao redor da araucária, e para serem consumidas, os pinhões precisam ser cozidos, para facilitar a retirada da casca (Cornejo et al., 2014), ou é produzido farinha proveniente das sementes para uso em pratos regionais (Sant'Anna et al., 2016). Além disso, compostos fenólicos são encontrados no pinhão, e em sua grande maioria encontram-se na casca que submetidos à cocção migram para a parte interna da semente. Os taninos condensados de alto peso molecular representam o principal grupo de compostos fenólicos presentes na casca do pinhão, exercendo atividade antioxidante mais elevada que os compostos fenólicos simples (Cordenunsi et al., 2004; Koehnlein et al., 2012).

As brácteas de araucária, tal como as cascas, apresentam compostos fenólicos (Michelon et al., 2012; Souza et al., 2014), e atualmente não possuem nenhuma utilidade comercial. Estudos desenvolvidos por Michelon et al. (2012) e Souza et al. (2014), avaliaram a atividade antioxidante *in vitro* e *in vivo*, bem como a atividade antígeno-tóxica das brácteas de *Araucaria angustifolia*, as quais foram confirmadas e atribuídas ao seu alto conteúdo fenólico, especialmente devido a presença de catequina, epicatequina, quercetina, apigenina e rutina.

De acordo com dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2016), foram produzidos no Rio Grande do Sul, no ano de 2014, em torno de 762 toneladas de pinhão. Levando em conta que uma pinha apresenta cerca de 80 % de brácteas (Michelon et al., 2012), e que o consumo anual no Brasil produz cerca de 10 toneladas de cascas (Brasil et al., 2006), e ainda, que ambas são descartadas no ambiente demorando considerável tempo para serem degradadas, estes subprodutos representam um grande volume considerando-se a produção dos pinhões (Brasil et al., 2006; Souza et al., 2014).

No caso das brácteas, sua utilização como fonte de compostos fenólicos permite além de aumentar a fonte de renda dos produtores, devido ao valor agregado, proporcionar o estímulo da cadeia produtiva, valorizando ainda mais a sua semente e preservando as araucárias, ameaçadas de extinção (Spada et al., 2012; Peralta et al., 2016). Desta forma, estudos sobre o uso sustentável de subprodutos, devem combinar dois elementos: a necessidade de preservação de um ecossistema típico e uma verdadeira alternativa econômica para os produtores locais da espécie.

2 Compostos bioativos

A adição de ingredientes funcionais para adaptar o sabor, cor, textura ou propriedades de conservação é uma prática atual na indústria alimentícia. Além disso, a inclusão de compostos bioativos com potenciais benefícios para a saúde, como antioxidantes e probióticos

é uma tendência crescente (Đorđević et al., 2015), devido ao grande interesse pelo consumo de alimentos saudáveis, que garantam o bem-estar e auxiliem na prevenção de doenças (Alenisan et al., 2017).

Os compostos bioativos possuem ação protetora sobre a saúde humana se forem ingeridos em níveis significativos, através da dieta (Carratù e Sanzini, 2005) e aliados a um estilo de vida saudável. Estes compostos existem em grande número e podem ser subdivididos em grupos com milhares de compostos distintos. Algumas substâncias são próprias de alguma espécie ou gênero de plantas, outras são unidas por um complexo critério de classificação (Horst e Lajolo, 2009). A Figura 2 apresenta um esquema sobre a classificação dos compostos bioativos presentes em alimentos de origem vegetal. Estes compostos são encontrados a partir de várias partes de plantas, como folhas, caule, flores e frutos (Azmir et al., 2013).

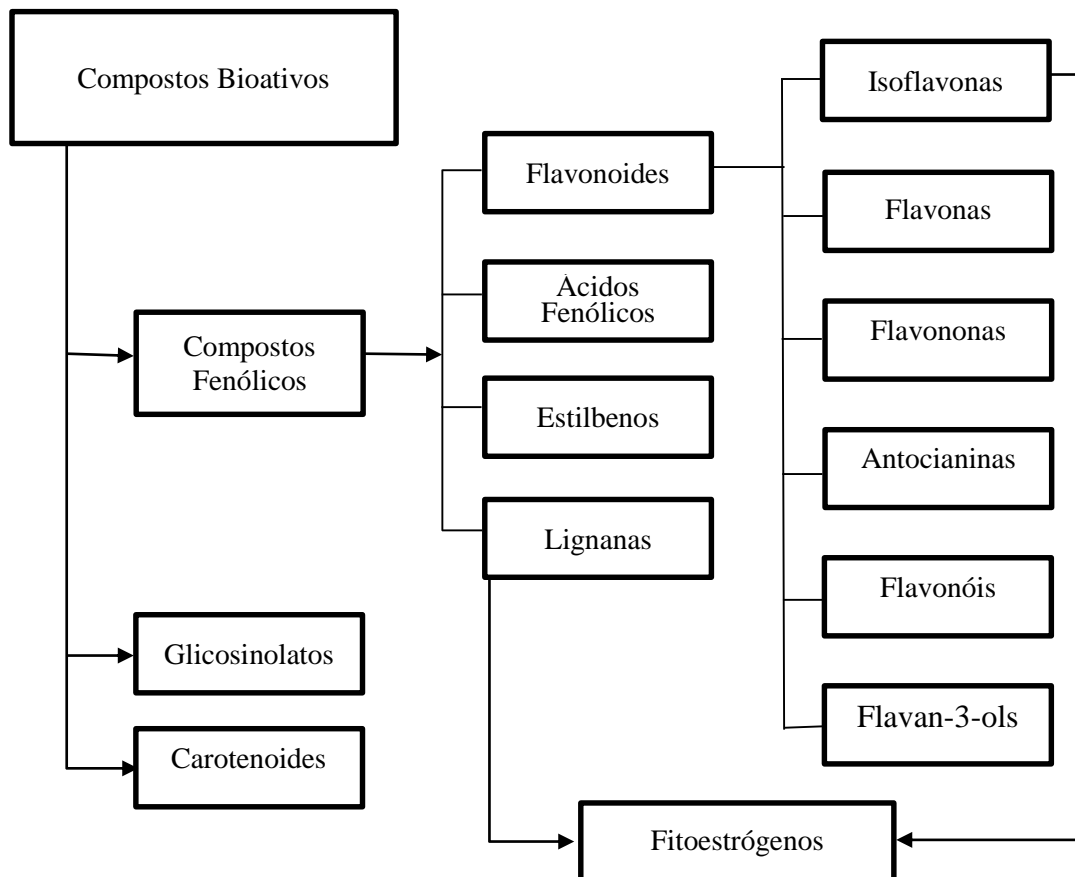


Figura 2 – Classificação de compostos bioativos presentes em alimentos de origem vegetal

Fonte: Carratù e Sanzini (2005).

2.1 Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos referem-se a um amplo, numeroso e comum grupo de moléculas encontradas e difundidas em alimentos do reino vegetal (Ferrazzano et al., 2011). São

considerados os mais abundantes metabólitos secundários, que nas plantas estão diretamente envolvidos na proteção contra a radiação solar, defesa contra microrganismos e insetos (Horst e Lajolo, 2009; Ferrazzano et al., 2011). Estes compostos são amplamente distribuídos na dieta humana, principalmente em alimentos e bebidas derivadas de vegetais, podendo influenciar em várias propriedades sensoriais, como sabor e cor, sendo responsáveis, por exemplo, pela adstringência e amargor presente em alguns produtos (Ky et al., 2016).

Estudos epidemiológicos sugerem a associação entre o consumo de compostos fenólicos e a prevenção de doenças, fazendo com que estes compostos ganhem cada vez mais interesse tanto de consumidores quanto da indústria de alimentos. Os benefícios relacionados aos fenólicos, referem-se a sua ação redutora que juntamente com outros compostos, como vitamina C, vitamina E e carotenoides, protegem os tecidos do corpo contra o estresse oxidativo (Scalbert e Williamson, 2000). Sendo os antioxidantes mais abundantes da nossa dieta, os compostos fenólicos podem atuar na prevenção de várias doenças associadas ao estresse oxidativo, como cânceres, doenças cardiovasculares, neurodegenerativas, inflamações, entre outras (Scalbert e Williamson, 2000; Manach et al., 2004; Galan et al., 2017). Estes benefícios são dependentes da quantidade ingerida e da biodisponibilidade destes compostos, sendo que estes afetam a qualidade, aceitabilidade e a estabilidade dos alimentos, atuando como aromatizantes, corantes e antioxidantes (Carratù e Sanzini, 2005).

Galan et al. (2017) evidenciam que nos últimos anos, o interesse pela extração de fenólicos de resíduos ou subprodutos vêm aumentando, visando o aproveitamento de fontes alternativas.

Muitos compostos fenólicos de origem vegetal já foram identificados, sendo caracterizados por possuírem estrutura química derivada de um ou mais anéis aromáticos e em suas extremidades possuem radicais hidroxilas e outros grupos funcionais (Angelo e Jorge, 2007; Horst e Lajolo, 2009; Ferrazzano et al., 2011; Del Rio et al., 2013). É importante conhecer as principais classes dos fenólicos consumidos, os principais alimentos que os contêm e a quantidade presente nestes alimentos (Scalbert e Williamson, 2000). Conforme estes autores, as classes dos compostos fenólicos são definidas de acordo com a natureza da sua estrutura molecular: flavonoides e não-flavonoides.

Os flavonoides são os compostos fenólicos mais abundantes da dieta, possuindo uma estrutura de 15 carbonos com dois anéis aromáticos ligados por uma ponte de três carbonos (Figura 3), sendo divididos em subclasses: flavonas, flavonóis, flavan-3-ols, isoflavonas, flavanonas e antocianinas (Scalbert e Williamson, 2000; Del Rio et al., 2013),

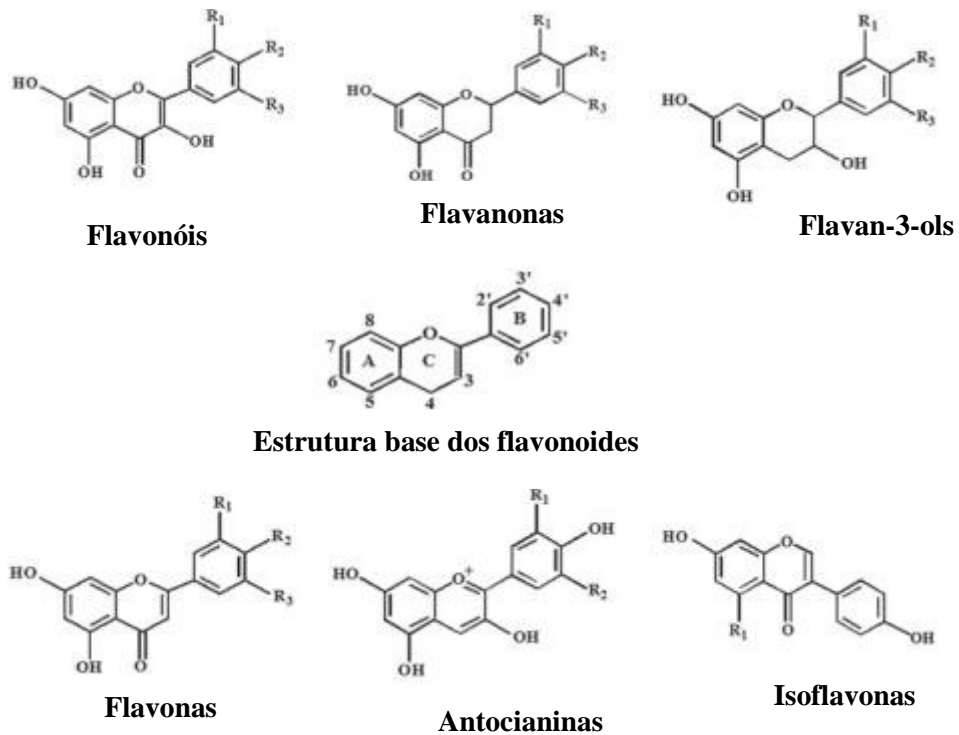


Figura 3 – Estrutura e subclasses de flavonoides.

Fonte: Adaptado de Pandey e Rizvi (2013).

Os Flavan-3-ols referem-se a subclasses mais complexas dos flavonoides, que vão desde os monômeros simples até as proantocianidinas oligoméricas e poliméricas, também conhecidas como taninos condensados (Del Rio et al., 2013).

2.1.1 Taninos

Os taninos são compostos fenólicos em abundância na natureza, estando presentes em altas concentrações em diversas espécies, como *Schinopsis balansae* (madeira de quebracho), *Acacia mearnsii* (casca de mimosa preta), *Pinus radiata*, *Pinus nigra*, *Araucaria angustifolia* (espécies de pinheiros), *Quercus* spp (casca de carvalho) e *Castanea sativa* (madeira de castanheiro) (Cordenunsi et al., 2004; Hoyos-Martínez et al., 2019).

Esses compostos são definidos como fenólicos hidrossolúveis, com peso molecular entre 500 e 3.000, possuindo a capacidade de precipitar alcaloides, gelatinas e outras proteínas (Damodaran et al., 2010). O caráter adstringente característico de alimentos ricos em taninos são provenientes da capacidade de precipitação de proteínas salivares da cavidade oral (Santos-Buelga e Scalbert, 2000). Os taninos, também, estão relacionados a uma ampla gama de potenciais benefícios para a saúde (Silva et al., 2014), como atividades antioxidantes e

propriedades antimicrobiana, antimutagênica e anticarcinogênica (Santos-Buelga e Scalbert, 2000; Zarin et al., 2016).

Dependendo de sua estrutura, os taninos podem ser classificados em taninos hidrolisáveis e condensados (proantocianidinas). Os taninos hidrolisáveis são ésteres de ácidos gálicos e elágicos glicosilados que são facilmente hidrolisáveis. Além disso, esta classe de taninos, é segregada em galotaninos (subunidade de ácido gálico esterificado em glicose) e elagitaninos (polímeros de ácido elágico e ácido gálico) (Craft et al., 2012; Ky et al., 2016; Vignault et al., 2018).

Os taninos condensados são derivados da oligomerização de unidades flavan-3-ols, como as catequinas e/ou epicatequinas e epigalocatequinas. Representam a subclasse estrutural mais complexa dos flavonoides, sendo os mais abundantes dos compostos fenólicos naturais constituintes da dieta (Bladé et al., 2010; Ky et al., 2016). As estruturas das proantocianidinas podem apresentar diferentes graus de polimerização com estruturas poliméricas lineares, com ligações de C (4→8), ou estruturas com ramificações nas ligações de C (4→6), e devido a sua condensação não apresentam resíduos de açúcares glicosilados; além disso, dependendo da natureza as moléculas podem diversificar nos padrões de hidroxilação; e diferentes arranjos estereoquímicos nos três centros quirais. (Dixon et al., 2005; Bladé et al., 2010).

2.2 Atividade antioxidante

Os organismos vivos são continuamente expostos as espécies reativas do oxigênio (EROs). Pequenas quantidades de EROs atuam como moléculas de transdução de sinal, enquanto o excesso causa estresse oxidativo, originando uma série de efeitos adversos como oxidação de proteínas, lipídios, além de danos no DNA, RNA, entre outros (Meng et al., 2017).

Os compostos antioxidantes são substâncias que protegem as células humanas contra as EROs, resultando em diversos benefícios à saúde humana, quando consumidos através da ingestão de alimentos providos de tais compostos (Guçlu et al., 2006; Sahin et al., 2011).

A ação dos antioxidantes ocorre com a doação de um de seus próprios elétrons as espécies reativas de oxigênio, para que seja cessada a ação da oxidação. Os antioxidantes são estáveis em qualquer forma, deste modo, eles não se tornam radicais livres com a doação do elétron (Kaur e Kapoor, 2001).

Antioxidantes podem ser provenientes de fontes naturais, plantas, animais e microrganismos, ou sintetizados quimicamente. As plantas e seus constituintes fornecem uma fonte rica de antioxidantes, tais como os tocoferóis e os fenólicos, encontrados abundantemente em especiarias, ervas, frutas, cereais, sementes, entre outros (Shahidi e Zhong, 2015).

Os antioxidantes, quando adicionados aos alimentos, têm a mesma função que os antioxidantes endógenos do corpo humano, agindo na conservação de alimentos, prolongando sua vida útil e mantendo a qualidade do produto, pois com a utilização de tais compostos evita-se que os alimentos se deterioreem através da oxidação, reduzindo perdas nutricionais e conteúdos energéticos, mantendo o frescor, sabores, odores, coloração e textura (Carocho et al., 2018; Ozkan et al., 2019).

Com base na estrutura química, os antioxidantes alimentares podem ser classificados em solúveis em água (citratos, norbixina, betalaínas, a maior parte de compostos fenólicos) e solúveis em lipídios (carotenoides, tocoferóis, terpenoides e vitamina E) (Ozkan et al., 2019).

Em geral, o conteúdo de compostos fenólicos totais em uma matriz vegetal possui uma forte relação com a atividade antioxidante, sendo estes compostos responsáveis por tal ação (Craft et al., 2012). No entanto, após a extração, os fenólicos tornam-se instáveis e inicia-se um processo de degradação, inviabilizando seu uso, sendo esta, a maior desvantagem do uso de antioxidantes naturais (Carocho et al., 2018).

Diversos ensaios químicos *in vitro* com o propósito de medir a atividade antioxidante de compostos bioativos foram desenvolvidos e são comumente utilizados. Entre eles, podem ser citados o DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil) e o ABTS (2,2'-azino-bis (ácido 3-etilbenzotiazolino-6-sulfônico)). O DPPH é um radical cromogênico estável, caracterizado pela cor púrpura. Este ensaio baseia-se na doação de elétrons por antioxidantes para neutralizar o radical DPPH. A reação é acompanhada de mudança de cor do radical, sendo que a descoloração atua como um indicador da eficácia antioxidante (Meng et al., 2017). Para o ensaio de ABTS, é medido a capacidade dos antioxidantes eliminarem o radical estável $ABTS^{\bullet+}$, caracterizado por ser cromóforo azul-esverdeado com absorção máxima a 734 nm que diminui em sua intensidade na presença de antioxidantes (Meng et al., 2017).

3 Processos de extração

A extração é o método mais antigo de separação dos compostos de interesse de uma matriz vegetal utilizando-se solvente (Smith et al., 2003). Para esta ação pode ser empregada uma infinidade de técnicas extrativas, que são, em geral, selecionadas considerando-se o rendimento e o custo de produção (Živković et al., 2018).

As técnicas convencionais de extração baseiam-se no poder extrativo de diferentes solventes e na aplicação de calor (Azmir et al., 2013). Geralmente estes métodos necessitam de longos tempos de extração, possuem custo energético elevado e utilizam altos volumes de solventes orgânicos, podendo resultar em um grande potencial de poluição ambiental. Podem

ocorrer ainda, degradações ou alterações químicas indesejáveis nos produtos, caso o processo não seja cuidadosamente controlado (Cravotto et al., 2008; Dai e Mumper, 2010; Roselló-Soto et al., 2015; Irakli, et al., 2018).

Muitos compostos bioativos são sensíveis à temperatura e vulneráveis a alterações químicas, físicas e microbiológicas, que ficam mais suscetíveis com a utilização de métodos convencionais de extração. Devido a essas deficiências o desenvolvimento e utilização de novas técnicas sustentáveis e inovadoras de processamento estão em constante avanço nos últimos 50 anos (Chemat et al., 2011; Azmir et al., 2013), visando um método de extração que seja eficaz, adequado as matrizes e de baixo custo (Irakli et al., 2018).

Para a obtenção dos compostos de interesse a partir de vegetais, a extração depende de vários fatores, como a natureza da matriz em estudo, as propriedades do solvente, temperatura, a relação material/solvente, pressão e tempo de extração (Karabegović et al., 2013). Assim, encontrar a técnica mais eficiente, onde os compostos não sofram degradações, e que seja ambientalmente limpa, é um dos grandes desafios dos pesquisadores do setor alimentício (Rastogi, 2011; Cai et al., 2016).

Deste modo a indústria alimentícia, tem grande interesse nestas novas técnicas, devido também ao menor gasto de energia consumida em relação aos métodos convencionais à base de calor (Barba et al., 2016). Entre as tecnologias utilizadas, podem ser citadas as extrações assistidas por micro-ondas e ultrassom (Chemat et al., 2011; Chan et al., 2014). Extração assistida por micro-ondas (EAM) e extração assistida por ultrassom (EAU) são reconhecidas como técnicas eficientes de extração que reduzem drasticamente o tempo de trabalho, aumentando a produtividade e frequentemente a qualidade do extrato, já sendo exploradas em escala industrial (Cravotto et al., 2008).

3.1 Micro-ondas

O uso das micro-ondas pela indústria de alimentos iniciou-se na década de 70, devido ao seu aquecimento dielétrico, que diferentemente do aquecimento condutivo aquece todo o volume de amostra instantaneamente (Cravotto et al., 2008). As radiações eletromagnéticas por micro-ondas se encontram na faixa de frequência de 300 MHz a 300 GHz, e comumente os aparelhos micro-ondas domésticos e industriais operam a 2,45 GHz (Wang e Weller, 2006; Azmir et al., 2013; Bouras et al., 2015). A rápida geração de energia é transformada no rápido aquecimento do solvente e da suspensão (Bouras et al., 2015). Desta forma, as micro-ondas penetram no produto e interagem com moléculas de água gerando calor, aquecendo todo o material (Wang e Weller, 2006).

O processo da EAM envolve três etapas sequenciais: primeiramente, ocorre a separação de solutos dos sítios ativos da matriz da amostra sob temperatura e pressão aumentada, em seguida, acontece a difusão do solvente através da matriz da amostra, para finalmente haver a liberação dos solutos da matriz para o solvente (Alupului et al., 2012).

O aquecimento dielétrico é dependente da capacidade dos materiais absorverem energia de micro-ondas e convertê-la em calor, este aquecimento interrompe as ligações de hidrogênio fracas e promove a rotação dipolo. Os movimentos de íons dissolvidos aumentam a penetração do solvente na matriz, facilitando a solvatação do analito (Cravotto et al., 2008).

Extrair compostos bioativos através de micro-ondas apresenta grande potencial na intensificação dos processos de extração de produtos naturais, devido principalmente ao tempo de extração e ao consumo de solventes, pois estes podem ser significativamente menores quando comparados com extrações convencionais e ainda apresentarem maiores rendimentos e melhor qualidade dos extratos (Cravotto et al., 2008; Li et al., 2010; Galan et al., 2017). Além disso, a utilização de equipamentos menores e tempos reduzidos de operação requerem menores gastos energéticos, diminuindo custos e promovendo uma técnica de extração com menor potencial de poluição (Cravotto et al., 2008; Galan et al., 2017).

Para um processo de extração eficiente de compostos fenólicos com a utilização de micro-ondas é fundamental que se atente a vários fatores, como a potência, tamanho de partículas, tempo de radiação e temperatura. Desta forma, a otimização do processo de extração faz-se necessário para que se obtenha extratos de qualidade, sem a ocorrência de degradação dos compostos e com custos viáveis (Bouras et al., 2015).

A utilização da EAM tem sido usada para extração de compostos fenólicos de uma variedade de matrizes vegetais, como de cascas de *Pinus radiata* (Aspé e Fernández, 2011) e *Pinus pinaster* (Chupin et al., 2015) e cascas de tangerinas (*Citrus reticulata*) (Hayat et al., 2009). Sutivisedsak et al. (2010) avaliaram a extração de compostos fenólicos de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) e obtiveram rendimentos duas a três vezes maior ao extraído convencionalmente à mesma temperatura (100 °C), demonstrando que a EAM foi eficiente na extração de tais compostos.

Dahmoune et al. (2015), verificaram que o tempo de extração necessários para resultados similares de compostos fenólicos de folhas de murta comum (*Myrtus communis* L.) usando a EAM foi 14 vezes menor que o método de extração convencional. Os autores justificam estes resultados pela ação das micro-ondas, pois a exposição mesmo que em curto tempo, promove o rompimento das células vegetais, favorecidas também pelo aquecimento promovido pelas ondas eletromagnéticas.

3.2 Ultrassom

Estudos desenvolvidos a partir de 1950 mostram a aplicabilidade do ultrassom em vários processos. Seu uso facilita e potencializa a extração de vários componentes de uma matriz vegetal, inclusive aqueles compostos sensíveis à temperatura, utilizados em alimentos, cosméticos e produtos farmacêuticos (Dong et al., 2010; Gaete-Garretón et al., 2011).

A utilização de técnicas envolvendo o ultrassom no processamento de alimentos permite amplos avanços, principalmente na escala industrial. A aplicação da EAU permite a extração de componentes de materiais vegetais de forma facilitada, possibilitando vantagens com o uso desta tecnologia quando comparado com as demais (Garcia-Salas et al., 2010; Chemat et al., 2011; Roselló-Soto et al., 2015).

O ultrassom é um tipo especial de onda sonora, que opera normalmente de 20 kHz a 100 MHz. As ondas ultrassônicas passam por um meio criando compressão e expansão do mesmo, gerando o fenômeno da cavitação, que significa que haverá o surgimento de bolhas de ar, que aumentarão de tamanho até que entrem em colapso, o que por sua vez liberará energia em forma de calor (Rastogi, 2011; Azmir et al., 2013). A cavitação induzida por ultrassons aumenta a permeabilidade dos tecidos das plantas e aumenta o processo de transferência de massa (Gaete-Garretón et al., 2011). Os efeitos positivos do ultrassom são resultantes dos efeitos mecânicos do processo, que aumentam a penetração do solvente no produto devido à ruptura das paredes celulares causadas pela cavitação (Rastogi, 2011).

A indústria alimentícia tem mostrado interesse nos métodos envolvendo o ultrassom, principalmente por ser uma tecnologia verde com importante papel na sustentabilidade ambiental, além do menor gasto energético necessário para o processamento, tornando-se uma opção viável economicamente sem perder a qualidade do processo (Chemat et al., 2011; Roselló-Soto et al., 2015; Živković et al., 2018).

As características do produto (teor de umidade e tamanho de partícula), o solvente a ser utilizado e as especificações técnicas para operação do equipamento (frequência, pressão, temperatura e tempo de sonicação) devem ser analisadas criteriosamente para que se obtenha um sistema eficiente (Wang e Weller, 2006; Azmir et al., 2013).

Contudo, a produtividade, o rendimento e a seletividade aumentam com a utilização da extração assistida por ultrassom, pois esta técnica possui alto potencial de redução dos tempos de extração e volumes de solventes, reduz perigos físicos e químicos, bem como aumenta as recuperações de compostos fenólicos, tornando uma técnica bem estabelecida tanto em laboratórios quanto em escala industrial (Garcia-Salas et al., 2010; Chemat et al., 2011; Irakli et al., 2018).

4 Encapsulamento

A adição de ingredientes ricos em compostos fenólicos, com potenciais benéficos para a saúde, principalmente devido a ação antioxidante, em produtos alimentares é uma tendência crescente (Craft et al., 2012). Porém estes compostos precisam ser empregados de forma adequada, visto sua alta suscetibilidade às condições ambientais (oxigênio, luz, temperatura e umidade), de processamento e/ou gastrointestinais, que levam a degradação dos mesmos antes de alcançar seu ponto de absorção quando consumidos e que não interfiram adversamente nos atributos sensoriais dos alimentos (Nedovic et al., 2011; Craft et al., 2012; Đorđević et al., 2015; Dias et al., 2017).

Desse modo, o encapsulamento surge como uma tecnologia alternativa que visa assegurar a estabilidade dos compostos bioativos durante o processamento e armazenamento, prevenindo interações indesejáveis da matriz alimentícia com o meio externo, além de mascarar o sabor residual, o amargor e a adstringência dos fenólicos (Đorđević et al., 2015; Dias et al., 2017; Ozkan et al., 2019).

O encapsulamento é definido como um processo no qual pequenas partículas individuais ou gotículas de material sólido ou líquido (chamada núcleo) são revestidas, ou incorporadas em uma matriz homogênea ou heterogênea (chamada de material de parede), formando pequenas partículas com propriedade úteis, fornecendo uma barreira física entre o composto de interesse e outros componentes do produto (Gharsallaoui et al., 2007; Tyagi et al., 2011).

Esta tecnologia começou a ser desenvolvida por volta de 1950, com interesse significativo no setor farmacêutico e na indústria de alimentos (Nedovic et al., 2011), e atualmente muitos processos de encapsulamento existem, sendo alguns deles implementados em escala industrial solucionando diversas limitações, principalmente na indústria alimentícia (Champagne e Fustier, 2007; Đorđević et al., 2015).

No campo do processamento de alimentos, o encapsulamento tem sido amplamente utilizado para proteger os ingredientes alimentares contra a deterioração, perdas voláteis ou interação com outros ingredientes, além de permitirem a produção de ingredientes alimentícios na forma de produtos em pó (Kaderides et al., 2015).

As técnicas de encapsulamento podem ser classificadas em três grupos: métodos físicos, onde destaca-se a secagem por atomização, a liofilização, a precipitação com fluido supercrítico e evaporação de solvente; métodos físico-químicos, inclui-se a coacervação, lipossomas e gelificação iônica; e por fim os métodos químicos, tais como polimerização interfacial e a inclusão molecular (Ozkan et al., 2019).

A escolha adequada da técnica a ser empregada, decorre principalmente do tipo de material a ser encapsulado, compreensão de suas propriedades físico-químicas, e das características do produto final onde a encapsulação será aplicada (Augustin e Hemar, 2009; Dias et al., 2017). No entanto, Labuschagne (2018) ressalta que a secagem por atomização e a liofilização são os métodos de encapsulamento mais utilizados, estando presentes em cerca de 84 % das publicações, enquanto outras tecnologias de encapsulamento tem ganhado destaque apenas nos últimos anos.

Os materiais encapsulantes, chamados de materiais de parede, devem ter a capacidade de isolar e proteger o composto do ambiente externo, garantir a liberação dos compostos de forma adequada, não ter reatividade com o ingrediente ativo, ser de fácil manuseio, com baixa higroscopicidade e biodegradável, além de apresentar baixo custo, o que torna viável sua aplicação em formulações alimentícias (Labuschagne, 2018; Rocha et al., 2019).

Desse modo, é de grande importância selecionar apropriadamente a técnica de encapsulamento, assim como os materiais de parede, maximizando desta forma a incorporação e a retenção dos compostos funcionais dentro da matriz (Ballesteros et al., 2017).

4.1 Atomização (Spray drying)

Entre as técnicas de encapsulamento, a secagem por atomização (*spray drying*) caracteriza-se por ser um método econômico e que resulta em formação de pós estáveis, operando normalmente com temperaturas maiores que outras técnicas, mas com tempos de secagem mais curtos (Flores et al., 2014).

O princípio de funcionamento do método por atomização é a remoção da fase líquida por aplicação de calor ao produto a ser encapsulado e o controle da umidade do meio de secagem (Gharsallaoui et al., 2007). A evaporação do solvente é promovida pulverizando o produto a ser encapsulado numa atmosfera aquecida. A secagem por atomização é dividida em 4 estágios (Figura 4): atomização da solução a ser encapsulada; contato da dispersão com o gás quente; evaporação do solvente; e separação e recolhimento das partículas. Esses estágios são responsáveis pelas transformações que a dispersão que entra no secador de pulverização passa antes de se tornar pó através da retirada do solvente (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015).

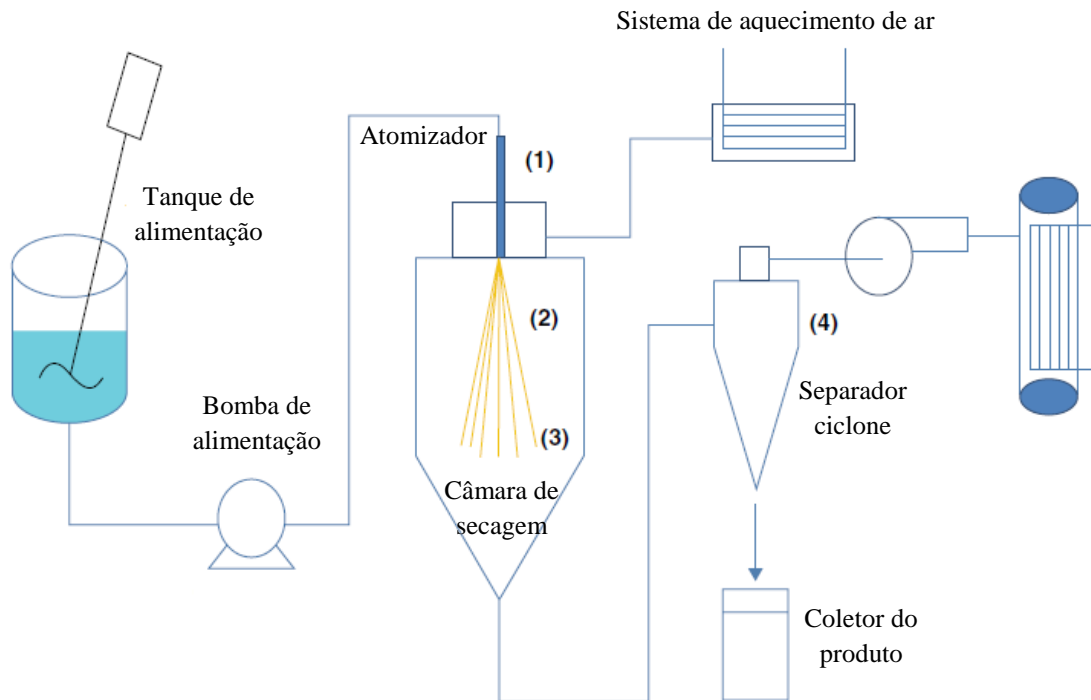


Figura 4 – Etapas do processo de secagem por pulverização. (1) Atomização. (2) Dispersão em contato com ar quente. (3) Evaporação do solvente (4) Separação do produto.

Fonte: Adaptado de Anandharamakrishnan e Ishwarya (2015).

As partículas são separadas em um ciclone, e o ar sai do sistema com uma temperatura mais baixa e uma umidade mais elevada (Dias et al., 2017). Esta técnica deve ser realizada adequadamente, escolhendo cuidadosamente a temperatura de secagem, tipo de atomização, material encapsulante e condições de armazenamento (Alexe e Dima, 2014).

Uma etapa de homogeneização da dispersão a ser encapsuladas deve ser realizada previamente antes da secagem, pois esta desempenha um papel fundamental na eficiência da encapsulação, garantindo que o material do núcleo fique completamente encapsulado na matriz (Cano-Higueta et al., 2015).

Diferentes materiais podem ser utilizados para o encapsulamento, tais como, proteínas lácteas e isolados proteicos vegetais; e polissacarídeos, como goma arábica, maltodextrina, amido modificado, inulina, goma de caju, polidextrose, goma guar parcialmente hidrolisada, e pectina (Dias et al., 2017).

A técnica de encapsulamento por atomização apresenta como vantagens, o baixo custo operacional, a alta qualidade, assim como a alta solubilidade dos pós obtidos, que possuem pequena granulometria e alta estabilidade no armazenamento (Madene et al., 2006). Este método pode ser aplicado em escala industrial, devido aos altos rendimentos, e por ser um

sistema relativamente barato, rápido e eficiente para o encapsulamento de componentes bioativos, tais como, óleos essenciais, corantes naturais, vitaminas e probióticos (Alexe e Dima, 2014; Dias et al., 2017).

Para o uso desta técnica deve-se considerar os fatores como a solubilidade e a sensibilidade ao calor dos compostos bioativos a serem encapsulados, assim como a estrutura química e natureza do material da parede, presença de outros componentes como açúcares e proteínas, bem como aspectos econômicos (Ozkan et al., 2019).

Vários estudos utilizam a atomização para o encapsulamento de compostos fenólicos provenientes de matrizes vegetais, conforme é apresentado na Tabela 1:

Tabela 1 – Estudos utilizando atomização no encapsulamento de compostos fenólicos.

Matéria prima	Material de parede	Temperatura do ar de secagem	Referência
Extrato de bagaço de uva (<i>Vitis vinifera</i>)	Maltodextrina, isolado de proteína de soro de leite e ervilha	140 °C	Moreno et al., 2018
Extrato de bagaço de uva (<i>Vitis vinifera</i>)	Maltodextrina, leite em pó desnatado e concentrado proteico de soro de leite	152–189 °C	Tsali e Goula, 2018
Resíduo de polpa e resíduo de acerola (<i>Malpighia emarginata</i> DC.)	Goma arábica e maltodextrina	170 °C	Rezende et al., 2018
Extrato de hibisco (<i>Hibiscus sabdariffa</i> L.)	Goma arábica, goma guar parcialmente hidrolisada e povidexose	140 °C	Piovesana e Noreña, 2018
Extrato de folhas de oliveira (<i>Olea europaea</i>)	Alginato de sódio	135–195 °C	González et al., 2019
Extrato de bagaço de amora-preta (<i>Rubus fruticosus</i>)	Maltodextrina	170 °C	Santos et al., 2019

4.2 Liofilização (Freeze drying)

A liofilização é um processo usado para a desidratação de quase todos os materiais sensíveis ao calor ou produtos com alto valor comercial. A operação de liofilização é baseada na sublimação da água presente na amostra. O material a ser encapsulado é congelado e, em seguida, reduzindo a pressão, a valores menores que 0,006 bar e posterior adição de calor suficiente, para permitir que a água congelada no material sublime diretamente da fase sólida para a fase gasosa (Fang e Bhandari, 2010).

Produtos sensíveis ao calor geralmente utilizam a encapsulação por liofilização, no entanto, a aplicação comercial desta técnica é restringida a ingredientes de alto valor. Isso ocorre porque a liofilização é um método lento e caro, comparado com o método de encapsulamento por atomização, uma vez que o ciclo pode ser longo, necessitando de um consumo de energia considerável (Morais et al., 2016). A estrutura dos pós liofilizados é mais porosa do que os pós secos por pulverização, no entanto, a secagem por congelamento é capaz de melhorar a estabilidade e facilitar o manuseio do produto final (Augustin e Hemar, 2009; Morais et al., 2016).

Ceballos et al. (2012) indicam que quando a liofilização é bem sucedida as propriedades iniciais da matéria-prima, tais como, aparência, sabor, cor, aroma e atividade biológica, são preservadas. Os autores ressaltam também que além de altamente porosas, as partículas obtidas apresentam aspecto quebradiço, são higroscópicas (durante o armazenamento é necessário o uso de embalagem impermeável ao vapor de água) e possuem excelente capacidade de reidratação.

Diferentes estudos utilizando a liofilização para o encapsulamento de compostos fenólicos de plantas são apresentados na Tabela 2:

Tabela 2 – Estudos utilizando liofilização no encapsulamento de compostos fenólicos.

Matéria prima	Material de parede	Temperatura	Referência
Extrato de polpa de amora preta (<i>Rubus</i> spp.)	Maltodextrina	-20 °C	Yamashita et al., 2017
Extrato de bagaço de carambola (<i>Averrhoa carambola</i>)	Maltodextrina	-55 °C	Saikia et al., 2015
Extrato de casca de uva	Goma arábica, goma guar parcialmente hidrolisada e polidextrose	-57 °C	Kuck e Noreña, 2016
Extrato de grãos de café torrado	Maltodextrina e goma arábica	-60 °C	Ballesteros et al., 2017.

4.3 Materiais de parede

O material de parede utilizado para o revestimento das partículas possui uma grande influência nas propriedades da substância encapsulada, principalmente no que diz respeito a eficiência de encapsulação e a estabilidade dos pós e devem ser escolhidos cuidadosamente (Dias et al., 2017). Çam et al. (2014) ressaltam que estes materiais exercem papel fundamental na preservação dos compostos existentes no momento do encapsulamento, contribuindo assim para uma maior estabilidade dos pós sob condições adversas de armazenagem e utilização.

Os critérios para escolha do agente encapsulante baseiam-se em vários fatores, entre eles, a não reatividade com o material a ser encapsulado, o processo utilizado para a formação da partícula, o mecanismo de liberação ideal, solubilidade, massa molar, cristalinidade, difusibilidade, propriedades formadoras de filme e emulsionantes, e a viabilidade econômica (Gharsallaoui et al., 2007; Favaro-Trindade et al., 2008).

Os materiais de parede geralmente utilizados na encapsulação podem ser materiais tais como os carboidratos, lipídeos e proteínas. As propriedades destes materiais definem as características do produto final, influenciando no tamanho, forma e estrutura das partículas, assim como determina sua estabilidade durante a produção, armazenamento e consumo, além de ainda, controlar a liberação do material encapsulado quando necessário (Gharsallaoui et al., 2007; Dias et al., 2017).

A indústria alimentícia tem grande interesse pela procura de novos materiais encapsulantes, que visem melhorar a eficiência do processo de encapsulamento e a proteção dos compostos bioativos, sendo a aplicação de partículas em matrizes alimentares complexas o maior desafio (Dias et al., 2017).

4.3.1 Goma guar parcialmente hidrolisada

A goma guar é uma das fibras dietéticas mais promissoras utilizada na indústria de alimentos. É um polissacarídeo solúvel em água e composta por cadeias de açúcares de galactomananas (galactose e manose), sendo sintetizada a partir das sementes de guar (*Cyamopsis tetragonoloba* L.), planta comumente encontrada na Índia e Paquistão (Slavin e Greenberg, 2003; Yoon et al., 2008; Prajapati et al., 2013; Bosio et al., 2014). A partir de 1950 as sementes de guar foram transformadas em goma e utilizadas como aditivo alimentar. Na indústria alimentícia, a goma guar é amplamente utilizada, atuando como um agente espessante e estabilizante em uma grande variedade de produtos, geralmente em quantidades inferiores a 1 % do peso do alimento (Slavin e Greenberg, 2003; Yoon et al., 2008).

A goma guar é solúvel em água fria, formando uma estrutura de gel em água quente, e assim como outras fibras é resistente à degradação enzimáticas que ocorre na boca, estômago e intestino delgado, sofrendo degradações apenas no cólon (Fathi et al., 2014). No entanto, a goma guar é extremamente viscosa, o que dificulta a sua incorporação em produtos alimentares, e sua aplicação como encapsulante, inviabilizando seu potencial benéfico à saúde, visto que ela deve ser adicionada em pequenas quantidades (Parisi et al., 2005; Fathi et al., 2014). Desta forma, uma alternativa para sua aplicação é a realização de hidrólise parcial, onde se produz uma goma com viscosidade reduzida, podendo ser facilmente adicionada nos alimentos em quantidades superiores à goma guar nativa (Fernandes et al., 2006; Fathi et al., 2014).

Desta forma, a goma guar parcialmente hidrolisada fornece os benefícios associados com ingestão de fibra dietética, pois com seu menor peso molecular e menor viscosidade do que a goma guar natural, apresenta-se estável, não contendo muita água e com sabor suave, gerando aceitação por parte dos consumidores (Slavin e Greenberg, 2003). Prajapati et al. (2013) relatam que a fibra dietética diminui as concentrações plasmáticas de glicose, triglicerídeos, colesterol, além de auxiliar na redução de peso e na terapia do câncer, especialmente aqueles relacionados com a desordem intestinal. Além disso, estudos demonstram que a goma guar parcialmente hidrolisada, melhora moderadamente o crescimento de diversas cepas de bactérias do cólon apresentando atividade prebiótica (Okubo et al., 1994).

4.3.2 *Polidextrose*

A polidextrose é definida como um polímero de moléculas de glicose unidas por ligações α (1 \rightarrow 6), contendo como grupo terminal o sorbitol e/ou ligações monoésteres de ácido cítrico (Gomes et al., 2007). Como não é hidrolisada por enzimas digestivas no intestino delgado, passa intacta ao cólon, onde é gradualmente e parcialmente fermentada pela microbiota endógena. O restante, cerca de 60 %, é excretada nas fezes (Carmo et al., 2016). Estas características resultam em seu baixo teor calórico, sendo esta propriedade responsável pela sua classificação como fibra dietética (Flood et al., 2004).

Este polímero apresenta-se na forma de pó, com coloração creme, possuindo alta higroscopicidade, sua aplicação confere ao produto corpo e textura, não atribuindo sabor e odor aos alimentos, além disso, demonstra características funcionais semelhantes às da sacarose. É utilizada em uma ampla variedade de alimentos como produtos de panificação, confeitaria, produtos lácteos e bebidas funcionais, pois é altamente solúvel em água e resulta em uma solução não-viscosa, sendo alvo de vários estudos, devido à sua versatilidade e multifuncionalidade (Carmo et al., 2016).

A polidextrose apresenta atividade prebiótica, pois estimula o crescimento de lactobacilos e bifidobactérias e a fermentação contínua ao longo do cólon (Jie et al., 2000), além disso seu mecanismo de ação assemelha-se ao de outras fibras, tais como as pectinas, β -glucanas da aveia e a fração solúvel do farelo de trigo (Montenegro et al., 2008).

Kuck e Noreña (2016) encapsularam extratos provenientes de cascas de uva por atomização e liofilização, utilizando polidextrose e goma guar parcialmente hidrolisada como materiais de parede, obtendo as melhores retenções de compostos fenólicos (valores superiores a 80 %) com a mistura destes dois encapsulantes.

4.3.3 *Colágeno hidrolisado*

O colágeno representa, juntamente com a elastina e a queratina, um importante conjunto de proteínas fibrosas, fornecendo suporte estrutural para células e tecidos de mamíferos invertebrados, sendo essencial para a locomoção (Ferraro et al., 2016). É geralmente extraído de peles, couros, ossos, tendões e cartilagens (Gómez-Guillén et al., 2011).

Colágeno hidrolisado apresenta como característica mais importante a sua composição de aminoácidos, fornecendo alto níveis de dois aminoácidos essenciais, glicina e prolina, fundamentais para a estabilidade e a regeneração das cartilagens (Walrand et al., 2008). A glicina representa cerca de 30 % do total de aminoácidos presentes, fazendo com que o peso do

colágeno seja menor que de outras proteínas com o mesmo número de resíduos de aminoácidos (Ferraro et al., 2016).

Devido a estes consideráveis teores de aminoácidos essenciais, o colágeno desempenha um importante papel nas dietas humanas, contribuindo para a prevenção de doenças articulares além de possuir quantidades significativas de fibras nutritivas e constituir uma relevante fonte de proteína animal (Sousa et al., 2017).

Em consequência das propriedades funcionais e bioativas, o uso do colágeno está presente em diferentes áreas, como alimentos, cosméticos e produtos farmacêuticos. Atualmente, um número crescente de novas aplicações para o colágeno em produtos alimentícios são relatados, pois pode ser utilizado como agente emulsificante, formador de espuma, estabilizante coloidal, hidrogel, formador de filmes, encapsulante, bem como um peptídeo bioativo, estando sua utilização em consonância com a tendência crescente de uso de agentes naturais para tais aplicações (Gómez-Guillén et al., 2011).

4.3.4 Pectina

Pectinas são polissacarídeos complexos, constituídos principalmente de resíduos de ácido galacturônico covalentemente ligados a α (1 \rightarrow 4) intercalados com cadeias laterais com ligações α (1 \rightarrow 2) de ramnose e alguns outros resíduos de açúcares neutros, estando presentes nas paredes celulares das plantas conferindo resistência mecânica e flexibilidade (Liu et al., 2003; Fathi et al., 2014; Chan et al., 2017; Petkowicz et al., 2017). Sua composição e estrutura são dependentes da fonte extraída, estágios de desenvolvimento e das condições da extração (Petkowicz et al., 2017).

Como constituinte dos vegetais, a pectina é um componente natural da dieta humana, contribuindo com a ingestão de fibras solúveis, que embora, não sejam digeridas pelo trato gastrointestinal superior, há evidências de que estas fibras sejam benéficas para a saúde (Maxwell et al., 2012). Apresenta resistência à digestão enzimática na boca e no estômago, mas é degradada pela microflora do cólon, o que torna útil sua aplicação em formulações alimentares sensíveis a ácidos (Fathi et al., 2014).

Na indústria alimentícia as pectinas são amplamente utilizadas, principalmente como agentes gelificantes, emulsificantes, estabilizantes e espessantes (Maxwell et al., 2012; Petkowicz et al., 2017; Chan et al., 2017). A pectina pode ser incorporada em estruturas mistas e tem a propriedade de estabilizar outros sistemas (polissacarídeos e/ou proteínas). O sinergismo leva a uma estrutura diferente dos géis puros, melhorando a qualidade do produto

final (Chan et al., 2017). Além disso, pectinas podem gerar emulsões estáveis com concentrações entre 1 e 2 % (Sun et al., 2019).

Na utilização de uma mistura de pectina e maltodextrina como materiais de parede, Sansone et al. (2011) obteve retenções acima de 80 % para compostos fenólicos provenientes de extratos de plantas medicinais encapsulados por atomização. Souza et al. (2017), para o encapsulamento de fenólicos oriundos de bagaço de jaboticaba, através da liofilização, empregando pectina, maltodextrina e proteína isolada de soja, também obtiveram resultados satisfatórios, com retenções superiores a 90 % quando as partículas foram expostas a radiação UV por 90 dias.

CAPÍTULO 2

EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS DE BRÁCTEAS DA *Araucaria angustifolia* POR EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS E ULTRASSOM

CAPÍTULO 3

ENCAPSULAMENTO DO EXTRATO OBTIDO POR EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS DAS BRÁCTEAS DA *Araucaria angustifolia*

CAPÍTULO 4

DISCUSSÃO GERAL

O presente estudo teve como objetivo a extração de compostos bioativos de brácteas de *Araucaria angustifolia* através das extrações assistidas por micro-ondas (EAM) e ultrassom (EAU) e o posterior encapsulamento do extrato obtido pelo tratamento que resultou no maior rendimento para a extração dos compostos. Os resultados encontrados foram apresentados na forma de dois artigos científicos. Desta forma, a primeira parte do estudo, correspondente ao artigo 1 (Capítulo 2), foi baseada na avaliação da EAM e EAU e com a obtenção da melhor condição de extração, passou-se a segunda parte, artigo 2 (Capítulo 3), que consistiu no encapsulamento do extrato através das técnicas de atomização e liofilização com a utilização de pectina, colágeno hidrolisado, polidextrose e goma guar parcialmente hidrolisada como materiais de parede.

No capítulo 2, uma suspensão aquosa constituída de brácteas e água 1:20 (m/m) foi submetida às extrações assistidas. Para cada método foram avaliados 2 fatores (potência e tempo) com 3 níveis cada. Na EAM foram utilizada as potências de 700, 800 e 1000 W, com tempos de 10, 15 e 20 min., enquanto que para a EAU foram estabelecidas as potências de 250, 350 e 450 W e tempos de 10, 15 e 20 min. Uma extração exaustiva com a utilização de uma solução de acetona:água (70:30; v/v) (Makkar et al., 2003) também foi realizada com a finalidade de comparação aos métodos propostos.

A melhor condição de extração para a EAM foi obtida no tratamento de 1000 W de potência por 20 min, que resultou em teores de 47,61 mg g⁻¹ (b.s) EAT, 27,09 mg g⁻¹ (b.s) EAT, 779,95 mg g⁻¹ (b.s) ECAT, 427,28 μmol g⁻¹ (b.s) ET, 467,79 μmol g⁻¹ (b.s) ET, para compostos fenólicos totais, taninos totais, taninos condensados, e atividade antioxidante por ABTS e DPPH, respectivamente. Este resultado está relacionado ao emprego de alta potência das micro-ondas e ao tempo mais longo de exposição, que conseqüentemente levaram a uma rápida elevação da temperatura, resultado das altas taxas de aquecimento, fazendo com que houvesse o aumento da solubilidade e dos coeficientes de difusão dos compostos fenólicos, diminuindo a viscosidade do solvente de extração e desta forma aumentando a dissolução dos compostos no solvente (Dahmoune et al., 2015).

Os tratamentos da EAU apresentaram valores significativamente menores para todas as variáveis de respostas analisadas, quando comparados com a EAM. Martinez-Guerra e Gude (2014) ressaltam que as micro-ondas fornecem taxas de aquecimento maiores que o ultrassom,

o que foi verificado no presente trabalho, visto que as amostras foram previamente refrigeradas antes das extrações para os dois métodos, e ao final de cada processo extrativo, obtiveram-se temperaturas mais baixas nas extrações com o uso de ultrassom. Desta forma, fica em evidência que no caso da EAU, teve importância à temperatura inicial, indicando a necessidade de estudos onde a temperatura inicial da dispersão seja outro fator a ser avaliado.

Quando se fez a comparação do melhor extrato obtido (EAM; 1000 W; 20 min), com o extrato obtido pela extração exaustiva (Tabela 4; capítulo 2), observou-se que não apresentaram diferenças significativas ($p < 0,05$) em relação aos teores de CFT, TT, TC, sendo a atividade antioxidante por DPPH significativamente maior.

Estudos mostram que a EAM oferece como vantagens, o uso de menores quantidades de solventes orgânicos e de tempos de extração (Pan et al., 2008; Hayat et al., 2009; Piñeiro et al., 2017; Hoyos-Martinez et al., 2019). Neste trabalho a utilização de uma suspensão aquosa para a EAM foi efetiva, eliminando o uso de solventes orgânicos. Além disso, houve uma redução em 83 % do tempo de extração, quando comparado à extração exaustiva empregada no estudo.

Apesar das inúmeras vantagens oferecidas pelas EAM para a separação de compostos de matrizes vegetais, a eficiência da extração está relacionada a vários fatores, como potência, tempo, tipo de solvente, relação matéria-prima/solvente, tamanho de partícula da amostra, ciclos de extração, entre outros (Hayat et al., 2009), por isso, poderiam ser desenvolvidos novos estudos que visem o aprimoramento da EAM na obtenção de compostos provenientes das brácteas de araucária.

Com a melhor condição extrativa desenvolvida na primeira parte do estudo (1000 W; 20 min), passou-se a elaboração de pós encapsulados por atomização e liofilização do referido extrato. Para isso utilizou-se misturas de PEC-CH e PD-GGPH, adicionadas ao extrato nas proporções de (0,25:0,75:9; m/m/m) e (0,5:0,5:9; m/m/m), respectivamente. A atomização foi realizada a 160 °C e a liofilização a -57 °C (72 h), obtendo-se quatro tratamentos diferentes, dois atomizados e dois liofilizados.

O estudo reológico das dispersões (Figura 1; Capítulo 3), revelou que ambas dispersões (PEC-CH e PD-GGPH) apresentaram um comportamento não-Newtoniano, com propriedades pseudoplásticas, que indicam que a viscosidade aparente diminui quando aumenta-se a taxa de cisalhamento (Marcotte et al., 2001; Mohammadzadeh et al., 2013). Este comportamento foi confirmado pela aplicação da lei de potência (modelo de Ostwald-de Waele), pois valores de n foram menores a 1, indicando características pseudoplásticas das dispersões (Koocheki et al., 2009; Quek et al., 2013).

Após a obtenção dos pós foram realizadas as análises físico-químicas (Tabela 2; Capítulo 3), sendo que a a_w das amostras apresentaram valores de 0,19 a 0,35, indicando que possuem boa estabilidade, pois com esses valores evita-se o crescimento de microrganismos e as taxas de deterioração química são baixas (Yamashita et al., 2017; Rocha et al., 2019). Os pós possuem teores de umidades recomendáveis para um bom armazenamento, visto que os valores encontrados estão na faixa de 1,52 a 3,48 %. Entretanto, os valores de higroscopicidade dos pós foram altos, de 30,68 a 45,27 %, indicando que durante a estocagem será necessário o uso embalagens que garantam a impermeabilidade ao vapor de água, pois a capacidade desses pós adsorverem a água do ambiente é alta (Rocha et al., 2019) provocando a aglomeração, empedramento e pegajosidade dos pós. A solubilidade foi alta, com valores acima de 84 % em todos os pós obtidos, sendo que os pós constituídos de PD-GGPH foram os que apresentaram valores estatisticamente maiores de 98,00 e 97,69 %, para atomizado e liofilizado, respectivamente, indicando a viabilidade de utilização destes pós em formulações alimentícias.

A análise do rendimento é necessária para avaliar a degradação dos compostos durante o encapsulamento (Paini et al., 2015). Os rendimentos dos pós, quanto a retenção de composto fenólicos, variaram de 60,37 a 89,94 %, apresentando retenções estatisticamente maiores no pó obtido com PD e GGPH por liofilização. Pós liofilizados podem sofrer menos perdas devido a utilização de temperaturas mais amenas e a ausência de oxigênio durante o processo de secagem (Cano-Higuita et al., 2015).

A análise colorimétrica dos pós indicou uma maior luminosidade (L^*), para os tratamentos atomizados, sendo estas amostras mais claras que as demais. Este fator pode estar relacionado ao uso de altas temperaturas na secagem, que podem levar a destruição de alguns pigmentos. Para os parâmetros de a^* e b^* todos os pós apresentaram valores positivos, indicando coloração do vermelho ao amarelo, encontrada no primeiro quadrante do círculo cromático. O ângulo *Hue* confirma a tonalidade próxima ao amarelo, pois os valores encontrados de 66,14 a 77,80° situam-se no primeiro quadrante (0 a 90°). Os pós liofilizados apresentaram valores maiores de *Chroma*, indicando uma maior saturação de cor para estas amostras. Para a diferença de cor (ΔE) dos pós obtidos em relação as brácteas desidratadas e moídas, todos os tratamentos apresentaram diferenças perceptíveis visualmente.

Quando se analisa as características físico-químicas das partículas, em geral, os pós obtidos com polidextrose e goma guar parcialmente hidrolisada apresentaram melhores resultados, principalmente no que diz respeito ao rendimentos de encapsulação e a solubilidade, requisitos necessários para aplicação destes pós em formulações.

Através da análise termogravimétrica (TGA) foi avaliada a perda de massa das amostras em relação ao tempo e da temperatura na faixa de 25 a 800 °C, (Figura 3; Capítulo 3). Na primeira faixa de aquecimento até 220 °C, os pós constituídos de PD-GGPH tiveram taxas de perda de 5 % de peso total, enquanto os pós com PEC-CH perderam cerca de 15 %. Estas perdas, em geral, estão relacionadas à eliminação de umidade residual e compostos voláteis (Paini et al., 2015; Tavares e Noreña, 2019). Entre 220 e 450 °C, começou a ocorrer a decomposição e despolimerização das ramificações dos polissacarídeos (Silva et al., 2018), levando a perdas de peso entre 60 e 70 %. Esta desestruturação dos materiais encapsulantes resulta na exposição e conseqüentemente degradação dos compostos encapsulados. Nesta etapa, os pós PEC-CH apresentaram taxas de perda menos acentuadas, indicando uma maior estabilidade térmica.

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) avalia as interações que ocorreram entre o extrato e os materiais de parede utilizados no encapsulamento. Quando se observam os espectros obtidos para os encapsulantes (Figura 5; Capítulo 3) e os espectros do extrato e dos pós (Figura 6; Capítulo 3), percebe-se que os picos presentes isoladamente em cada um dos materiais, também são encontrados nos pós encapsulados, de acordo com a composição de cada, sugerindo que as estruturas moleculares tanto de encapsulantes como do extrato de brácteas não sofreram alterações químicas durante o processo de encapsulamento (Meng et al., 2017). Além disso, não houve a formação de novas bandas, conseqüência da inexistência de reações químicas entre os polímeros e os grupos ativos dos compostos a serem encapsulados, indicando que o encapsulamento foi obtido através de interações físicas (Pinilla et al., 2017; Tavares e Noreña, 2019), possivelmente com a ocorrência das interações intermoleculares de caráter mais fraco, que não causaram a modificação da estrutura química dos produtos obtidos, entre elas as ligações de hidrogênio entre os grupos OH e o oxigênio presente nos polímeros, e/ou as interações de Van der Waals entre as partes apolares das cadeias.

A morfologia das partículas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 7; Capítulo 3). As imagens obtidas, mostraram pós atomizados aparentemente sem fissuras e rachaduras. Formas esféricas regulares foram encontradas nos pós constituídos de PD-GGPH, enquanto que formatos mais irregulares, com presença de rugosidades foram encontrados nos pós com PEC-CH. Essas rugosidades podem ser atribuídas à presença de proteína na constituição da partícula (Fäldt e Bergenståhl, 1994). Como os pós liofilizados foram moídos com o auxílio de grau e pistilo, a forma das partículas foi bastante irregular,

similar a estilhaços de vidro como relatado por Cano-Higueta et al. (2015), Dag et al. (2017) e Ozkan et al. (2019).

A Tabela 4 do Capítulo 3, apresenta as análises de compostos fenólicos totais, taninos totais, taninos condensados e atividade antioxidante por ABTS e DPPH realizadas no extrato das brácteas de *Araucaria angustifolia* e de seus pós encapsulados com PEC-CH e PD-GGPH. Estes dados indicaram que o pó liofilizado constituído por PD-GGPH, apresentou maiores teores de compostos fenólicos totais ($47,44 \text{ mg g}^{-1} \text{ (b.s.)}_{\text{EAT}}$), taninos totais ($40,91 \text{ mg g}^{-1} \text{ (b.s.)}_{\text{EAT}}$), taninos condensados ($669,58 \text{ mg g}^{-1} \text{ (b.s.)}_{\text{ECAT}}$) e atividade antioxidante por ABTS ($267,24 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ (b.s.)}_{\text{ET}}$) e DPPH ($157,83 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ (b.s.)}_{\text{ET}}$). Uma forte associação entre PD e GGPH acontece pela capacidade de formação de ligações de hidrogênio entre compostos fenólicos e o grupo de hidroxila presentes nestes polímeros foi evidenciada por Kuck et al. (2017).

Os resultados dos efeitos da estabilidade em condições aceleradas de armazenamento durante 35 dias em temperatura de 35 e 55 °C e umidades relativa de 75 e 90 % são mostradas nas Figuras 8 a 11 do Capítulo 3, para os teores de CFT, TT, e atividade antioxidante por ABTS e DPPH, respectivamente.

Para compostos fenólicos totais e taninos totais nenhuma amostra apresentou perdas significativas durante o armazenamento, sendo que para algumas condições os pós encapsulados apresentaram aumento destes compostos no período de estocagem. Os pós encapsulados com PEC-CH foram os que exibiram maiores aumentos em relação aos teores encontrados no início do armazenamento, com 70,7 e 101,9 % para CFT e 81,0 e 116,0 % para TT, atomizados e liofilizados, respectivamente, na condição de 55 °C a 90 % de UR.

Esses aumentos podem estar relacionados com a hidrólise de compostos fenólicos que pode ocorrer durante o armazenamento (Tsali e Goula, 2018), ou com a polimerização, devido as temperaturas empregadas (Kuck et al. 2017). Além disso, a possível formação de melanoidinas, compostos escuros de baixo peso molecular (formados pela reação de *Maillard*) podem superestimar os valores dos compostos fenólicos através do método de *Folin-Ciocalteu* (Abrahão et al., 2019).

Os pós obtidos com PEC-CH nas condições de 55 °C e 90 % foram os únicos, entre todas as amostras, que não sofreram perdas significativas para a atividade antioxidante por ABTS durante a armazenagem em condição acelerada. Inclusive nesta condição, verificou-se aumentos nos teores entre o início e o término da estocagem, de 33 % para o pó atomizado e 11 % para o liofilizado. Estes mesmos pós também apresentaram este comportamento para os teores de CFT e TT, relacionando o aumento de compostos fenólicos com a maior atividade antioxidante (Moser et al., 2017).

Comportamentos diferentes foram encontrados no método do DPPH, que apresentaram perdas significativas da atividade antioxidante para todos os pós nas condições de 35 °C a 75 % de UR. A 90 % de UR nesta mesma temperatura, os pós constituídos de PEC-CH (atomizados e liofilizados) também exibiram perdas, enquanto os pós com PD-GGPH provenientes dos dois métodos de secagem, não apresentaram diferenças significativas durante o período de armazenagem.

Com relação a 55 °C e 75 % de UR, em todas as amostras não houve diferenças significativas quanto a atividade antioxidante por DPPH ao término do período avaliado, enquanto que a 90 % de UR em todos os tratamentos houve um aumento da atividade, sendo que o maior valor foi exibido pelo pó atomizado com PEC-CH com 51 % de aumento em relação a atividade antioxidante inicial.

A redução da atividade antioxidante, em geral, está relacionada à degradação dos compostos fenólicos (Kuck et al., 2017). Entretanto, no presente estudo não houve diminuição dos fenóis em nenhuma condição avaliada, pelo contrário, em alguns casos ocorreu aumentos nos teores de fenólicos. Assim, o que pode ter contribuído com as reduções encontradas para a atividade antioxidante, foi a formação de compostos, que não possuíam a mesma capacidade antioxidante dos compostos que estavam presentes no início da armazenagem.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com os resultados apresentados no presente estudo, evidencia-se que as brácteas de *Araucaria angustifolia* são fontes consideráveis de compostos fenólicos com alta atividade antioxidante, podendo tornar este subproduto da araucária, até então sem valor comercial, em mais uma fonte de renda aos produtores de tal conífera. A extração assistida por micro-ondas empregando água destilada como solvente é uma alternativa a ser empregada na obtenção destes compostos, diminuindo consideravelmente o tempo de processo e o uso de solventes orgânicos.

O encapsulamento dos compostos extraídos das brácteas foi possível pelas técnicas de atomização e liofilização, com o emprego de pectina, colágeno hidrolisado, polidextrose e goma guar parcialmente hidrolisada, como materiais encapsulantes, apresentando boas retenções de compostos fenólicos e atividade antioxidante. Considerando-se as análises realizadas para as partículas, pode-se indicar que os pós obtidos com polidextrose e goma guar parcialmente hidrolisada (atomizado e liofilizado) foram os melhores tratamentos, pois obtiveram maiores retenções do compostos fenólicos totais, taninos e atividade antioxidantes, maiores solubilidades, menores higroscopicidades, além de apresentarem baixas atividade de água e umidade.

PERSPECTIVAS

O presente trabalho apresentou contribuições no campo da ciência e tecnologia de alimentos, com o estudo de um subproduto da *Araucaria angustifolia* que até o momento não possui nenhuma utilidade comercial. Porém, trabalhos futuros podem ser desenvolvidos com o objetivo de promover a otimização de extrações e do encapsulamentos dos compostos obtidos de brácteas. A seguir sugere-se algumas linhas de trabalho que podem ser exploradas:

- Realizar a identificação e quantificação dos compostos presentes nas brácteas através do HPLC-DAD-MS;
- Investigar a utilização de diferentes temperaturas iniciais para a extração assistida por ultrassom;
- Realizar estudos *in vivo* para medir a atividade antioxidante dos extratos e pós obtidos;
- Realizar a aplicação dos pós encapsulados em formulações alimentícias.

REFERÊNCIAS

- ABRAHÃO, F. R.; ROCHA, L. C. R.; SANTOS, T. A.; CARMO, E. L. DO; PEREIRA, L. A. S.; BORGES, S. V.; PEREIRA, R. G. F. A.; BOTREL, D. A. Microencapsulation of bioactive compounds from espresso spent coffee by spray drying. **LWT - Food Science and Technology**, v. 103, p. 116-124, 2019.
- ALENISAN, M. A.; ALQATTAN, H. H.; TOLBAH, L. S.; SHORI, A. B. Antioxidant properties of dairy products fortified with natural additives: A review. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 24, 101-106, 2017.
- ALEXE, P.; DIMA, C. Microencapsulation in food products. **AgroLife Scientific Journal**, v.3, n.1, p. 9-14, 2014.
- ALUPULUI, A.; CĂLINESCU, I.; LAVRIC, V. Microwave extraction of active principles from medicinal plants. **U.P.B.Science Bulletin**, v. 74, p. 129-142, 2012.
- ANANDHARAMAKRISHNAN, C.; ISHWARYA, S. P. Spray drying techniques for food ingredient encapsulation. Wiley-Blackwell, 2015.
- ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos – Uma breve revisão. **Revisão do Instituto Adolfo Lutz**, v, 66, n. 1, p. 1-9, 2007.
- ASPÉ, E., FERNÁNDEZ, K. The effect of different extraction techniques on extraction yield, total phenolic, and anti-radical capacity of extracts from *Pinus radiata* Bark. **Industrial Crops and Products**, 34, 838-844, 2011.
- AUGUSTIN, M. A.; HEMAR, Y. Nano- and micro-structured assemblies for encapsulation of food ingredients. **Chemical Society Reviews**, v.38, p. 902-912, 2009.
- AULER, N. M. F.; REIS, M. S.; GUERRA, M. P.; NODARI, R. O. The genetics and conservation of *Araucaria angustifolia*: I. Genetic structure and diversity of natural populations by means of non-adaptive variation in the state of Santa Catarina, Brazil. **Genetics and Molecular Biology**, v. 25, n. 3, p.329-338, 2002.
- AZMIR, J., ZAIDUL, I. S. M., RAHMAN, M. M., SHARIF, K. M., MOHAMED, A., SAHENA, F., JAHURUL, M. A., GHAFOOR, K., NORULAINI, N. A. N., OMAR, A. K. M. Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: a review. **Journal of Food Engineering**, v. 117, p. 426-36, 2013.
- BALLESTEROS, L. F., RAMIREZ, M. J., ORREGO, C. E., TEIXEIRA, J. A., MUSSATTO, S. I. Encapsulation of antioxidant phenolic compounds extracted from spent coffee grounds by freeze-drying and spray-drying using different coating materials. **Food Chemistry**, v. 237, p. 623-631, 2017.
- BARBA, F. J.; ZHU, Z.; KOUBAA, M.; SANT'ANA, A. S.; ORLIEN, V. 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.

BLADÉ, C., AROLA, L.; SALVADO, M.-J. Hypolipidemic effects of proanthocyanidins and their underlying biochemical and molecular mechanisms. **Molecular Nutrition & Food Research**, v. 54, p. 37-59, 2010.

BOSIO, V. E.; BASU, S.; ABDULLHA, F.; VILLALBA, M. E. C.; GÜIDA, J. A.; MUKHERJEE, A.; CASTRO, G. R. Encapsulation of Congo Red in carboxymethyl guar gum-alginate gel Microspheres. **Reactive & Functional Polymers**, v. 82, p. 103-110, 2014.

BOURAS, M.; CHADNI, M.; BARBA, F. J.; GRIMI, N.; BALS, O.; VOROBIEV, E. Optimization of microwave-assisted extraction of polyphenols from *Quercus* bark. **Industrial Crops and Products**, v. 77, p. 590-601, 2015.

BRANCO, C. S.; LIMA, E. D.; RODRIGUES, T. S.; SCHEFFEL, T. B.; SCOLA, G.; LAURINO, C. C. F. C.; MOURA S.; SALVADOR, M. Mitochondria and redox homeostasis as chemotherapeutic targets of *Araucaria angustifolia* (Bert.) O. Kuntze in human larynx HEp-2 cancer Cells. **Chemico-Biological Interactions**, v. 231, p. 108-118, 2015.

BRASIL, J. L.; EV, R. R.; MILCHAREK, C. D.; MARTINS, L. C.; PAVAN, F. A.; SANTOS JUNIOR, A. A.; DIAS, S. L.P.; DUPONT, J.; NOREÑA, C. P. Z.; LIMA, E. C. Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to Cr(VI) biosorption on *Araucaria angustifolia* wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, p. 143-153, 2006.

BRDE - Banco Regional de Desenvolvimento do Extremo Sul. **Cultivo da *Araucaria angustifolia*: viabilidade econômico-financeira e alternativas de incentivo**. Florianópolis: BRDE, 2005. 53p.

CAI, Z.; QU Z.; LAN, Y.; ZHAO, S.; MA, X.; WAN, Q.; JING, P.; LI, P. Conventional, ultrasound-assisted, and accelerated-solvent extractions of anthocyanins from purple sweet potatoes. **Food Chemistry**, v. 197, p. 266-272, 2016.

ÇAM, M.; İÇYER, N. C.; ERDOĞAN, F. Pomegranate peel phenolics: Microencapsulation, storage stability and potential ingredient for functional food development. **LWT - Food Science and Technology**, v. 55, p. 117-123, 2014.

CANO-HIGUITA, D. M.; MALACRIDA, C.R.; TELIS, V. R. N. Stability of curcumin microencapsulated by spray and freeze drying in binary and ternary matrices of maltodextrin, gum arabic and modified starch. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 39, p. 2049-2060, 2015.

CARMO, M. M. R. DO; WALKER, J. C. L.; NOVELLO, D; CASELATO, V. M.; SGARBIERI, V. C.; OUWEHAND, A. C.; ANDREOLLO, N. A.; HIANE, P. A.; SANTOS, E. F. DOS. Polydextrose: Physiological Function, and Effects on Health. **Nutrients**, v. 8, p. 553-566, 2016.

CAROCHO, M.; MORALES, P.; FERREIRA, I. C. F. R. Antioxidants: Reviewing the chemistry, food applications, legislation and role as preservatives. **Trends in Food Science & Technology**, v. 71 p. 107-120, 2018.

CARRATÙ, B.; SANZINI, E. Sostanze biologicamente attive presenti negli alimenti di origine vegetale. **Annali Istituto Superiore Sanità**, v. 41, n. 1, p. 7-16, 2005.

CARVALHO, P. E. R. **Espécies florestais brasileiras: recomendações silviculturais, potencialidades e usos da madeira.** Colombo: EMBRAPA-CNPQ/Brasília: EMBRAPA-SPI, 2004.

CEBALLOS, A. M.; GIRALDO, G. I.; ORREGO, C. E. Effect of freezing rate on quality parameters of freeze dried soursop fruit pulp. **Journal of Food Engineering**, v. 111, p. 360-365, 2012.

CHAMPAGNE, C. P.; FUSTIER, P. Microencapsulation for the improved delivery of bioactive compounds into foods. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 18, p. 184-190, 2007.

CHAN, C.; YUSOFF, R.; NGOH, G. Modeling and kinetics study of conventional and assisted batch solvent extraction. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, p. 1169-1186, 2014.

CHAN, S. Y.; CHOO, W. S.; YOUNG, D. J.; LOH, X. J. Pectin as a rheology modifier: Origin, structure, commercial production and rheology. **Carbohydrate Polymers**, v. 161 p. 118-139, 2017.

CHEMAT, F.; HUMA, Z.; KHAN, M. K. Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, p. 813-835, 2011.

CHUPIN, L.; MAUNU, S.L.; REYNAUD, S.; PIZZI, A.; CHARRIER, B.; BOUHTOURY, F. C.-EL. Microwave assisted extraction of maritime pine (*Pinus pinaster*) bark: Impact of particle size and characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 65, p. 142-149, 2015.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Conjuntura Especial: Pinhão (Semente).** 2014.

CORDENUNSI, B. R., MENEZES, E. W, GENOVESE, M. I., COLLI, C., SOUZA, A. G.; LAJOLO, F. M. Chemical composition and glycemic index of Brazilian Pine (*Araucaria angustifolia*) seeds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 3412-3416, 2004.

CORNEJO, F. E. P.; NOGUEIRA, R. I.; CARVALHO, C. W. P.; GODOY, R. C. B.; OLIVEIRA, A. H.; SANTOS, L. F. C.; BARRETO, A. G.; FREITAS, S. P.; **Descascamento e Secagem de Pinhão (*Araucaria angustifolia*) para a Obtenção de Farinha.** Rio de Janeiro: Embrapa Agroindústria de Alimentos, 2014. (Comunicado Técnico 206).

CRAFT, B. D.; KERRIHARD, A. L.; AMAROWICZ, R.; PEGG, R. B. Phenol-based antioxidants and the *in vitro* methods used for their assessment. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 11, p. 148-173, 2012.

CRAVOTTO G.; BOFFA, L.; MANTEGNA, S.; PEREGO, P.; AVOGADRO, M.; CINTAS, P. Improved extraction of vegetable oils under high-intensity ultrasound and/or microwaves. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 15, p. 898-902, 2008.

DAG, D.; KILERCIOGLU, M.; OZTOP, M. H. Physical and chemical characteristics of encapsulated goldenberry (*Physalis peruviana* L.) juice powder. **LWT - Food Science and Technology**, v. 83, p. 86-94, 2017.

DAHMOUNE, F.; NAYAK, B.; MOUSSI, K.; REMINI, H.; MADANI, K. Optimization of microwave-assisted extraction of polyphenols from *Myrtus communis* L. leaves. **Food Chemistry**, v.166, p. 585-595, 2015.

DAI, J.; MUMPER, R. J. Plant phenolics: extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties. **Molecules**, v. 15, p. 7316-7352, 2010

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos de Fennema**. Porto Alegre: Artmed, 2010, 900p.

DAUDT, R. M.; KÜLKAMP-GUERREIRO, I. C., CLADERA-OLIVERA, F., THYS, R. C. S.; MARCZAK, L. D. F. Determination of properties of *pinhão* starch: Analysis of its applicability as pharmaceutical excipient. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 420-429, 2014.

DEL RIO, D.; RODRIGUEZ-MATEOS, A.; SPENCER, J. P. E.; TOGNOLINI, M.; BORGES, G.; CROZIER, A. Dietary (poly) phenolics in human health: structures, bioavailability, and evidence of protective effects against chronic diseases. **Antioxidants & Redox Signaling**, v. 18, n. 14, p. 1818-1992, 2013.

DENIS, A.; BRAMBATI, N.; DESSAUVAGES, B.; GUEDJ, S.; RIDOUX, C.; MEFFRE, N.; AUTIER C. Molecular weight determination of hydrolyzed collagens. **Food Hydrocolloids**, v. 22, p. 989-994, 2008.

DIAS, D. R.; BOTREL, D. A.; FERNANDES, R. V. B.; BORGES, S. V. Encapsulation as a tool for bioprocessing of functional foods. **Current Opinion in Food Science**, v. 13, p. 31-37, 2017.

DIXON, R. A., XIE, D.-Y., SHARMA, S. B. Proanthocyanidins – a final frontier in flavonoid research? **New Phytologist**, v. 165, p. 9-28, 2005.

DONG, J.; LIU, Y.; LIANG, Z.; WANG, W. Investigation on ultrasound-assisted extraction of salvianolic acid B from *Salvia miltiorrhiza* root. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, p. 61-65, 2010.

DORĐEVIĆ, V.; BALANČ, B.; BELŠČAK-CVITANOVIĆ, A.; LEVIĆ, S.; TRIFKOVIĆ, K.; KALUŠEVIĆ, A.; KOSTIC, I.; KOMES, D.; BUGARSKI, B.; NEDOVIĆ, V. Trends in encapsulation technologies for delivery of food bioactive compounds. **Food Engineering Reviews**, v. 7, n. 4, p. 452-490, 2015.

FÄLDT, P.; BERGENSTÅHL B. The surface composition of spray-dried protein-lactose powders. **Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 90, p. 183-190, 1994.

FANG, Z.; BHANDARI, B. Encapsulation of polyphenols – a review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 21, n. 10, p. 510-523, 2010.

FATHI, M.; MARTÍN, A.; MCCLEMENTS, D. J. Nanoencapsulation of food ingredients using carbohydrate based delivery systems. **Trends in Food Science & Technology**, v.39, p.18-39, 2014.

FAVARO-TRINDADE, C. S.; PINHO, S. C.; ROCHA, G. A. Microencapsulação de ingredientes alimentícios. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 11, n. 2, p. 103-112, 2008.

FERNANDES, L. R.; XISTO, M. D.; PENNA, M. G.; MATOSINHOS, I. M.; LEAL, M. C.; PORTUGAL, L. R.; LEITE, J. I. A. Efeito da goma guar parcialmente hidrolisada no metabolismo de lipídios e na aterogênese de camundongos. **Revista Nutrição**, v.19, n.5, p. 563-571, 2006.

FERRARO, V.; ANTON, M.; SANTÉ-LHOUTELLIER, V. The “sisters” α -helices of collagen, elastin and keratin recovered from animal by-products: Functionality, bioactivity and trends of application. **Trends in Food Science & Technology**, v. 51, p. 65-75, 2016.

FERRAZZANO, G. F.; AMATO, I.; INGENITO, A.; ZARRELLI, A.; PINTO, G.; POLLIO, A. Plant polyphenols and their anti-cariogenic properties: a review. **Molecules**, v. 16, p. 1486-1507, 2011.

FIGUEIREDO FILHO, A.; ORELLANA, E.; NASCIMENTO, F.; DIAS, A. N.; INOUE, M. T. Produção de sementes de *Araucaria angustifolia* em plantio e em floresta natural no centro-sul do estado do Paraná. **Floresta**, v. 41, n. 1, p. 153-160, 2011.

FLOOD, M. T., AUERBACH, M. H., CRAIG, S. A. S. A review of clinical toleration studies of polydextrose in food. **Food and Chemical Toxicology**, v. 42, p. 1431-1542, 2004.

FLORES, F. P.; SINGH, R. K.; KERR, W. L.; PEGG, R. B.; KONG, F. Total phenolics content and antioxidant capacities of microencapsulated blueberry anthocyanins during *in vitro* digestion. **Food Chemistry**, v. 153, p. 272-278, 2014.

FREITAS, A. M.; ALMEIDA, M. T. R.; ANDRIGHETTI-FRÖHNER, C.R.; CARDOZO, F.T.G.S.; BARARDI, C.R.M.; FARIAS, M.R.; SIMÕES, C.M.O. Antiviral activity-guided fractionation from *Araucaria angustifolia* leaves extract. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 126, p. 512-517, 2009.

GAETE-GARRETÓN, L.; VARGAS-HERNÁNDEZ, Y.; CARES-PACHECO, M.G.; SAINZ, J.; ALARCÓN, J. Ultrasonically enhanced extraction of bioactive principles from Quillaja Saponaria Molina. **Ultrasonics**, v. 51, p. 581-585, 2011.

GALAN, A. M.; CALINESCU, I.; TRIFAN, A.; WINKWORTH-SMITH, C.; CALVO-CARRASCAL, M.; DODDS, C.; BINNER E. New insights into the role of selective and volumetric heating during microwave extraction: Investigation of the extraction of polyphenolic compounds from sea buckthorn leaves using microwave-assisted extraction and conventional solvent extraction. **Chemical Engineering and Processing**, v. 116, p. 29-39, 2017.

GARCIA-SALAS, P.; MORALES-SOTO, A.; SEGURA-CARRETERO, A.; FERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ, A. Phenolic-compound-extraction systems for fruit and vegetable samples. **Molecules**, v. 15, p. 8813-8826, 2010.

GHARSALLAOUI, A.; ROUDAUT, G.; CHAMBIN, O.; VOILLEY, A.; SAUREL, R. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. **Food Research International**, v. 40, p. 1107-1121, 2007.

GOMES, C. R.; VISSOTTO, F. Z.; FADINI, A. L.; FARIA, E. V.; LUIZ, A. M. Influência de diferentes agentes de corpo nas características reológicas e sensoriais de chocolates diet em sacarose e light em calorias. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 3, p. 614-623, 2007.

GÓMEZ-GUILLÉN, M. C.; GIMÉNEZ, B.; LÓPEZ-CABALLERO, M. E.; MONTERO, M. P. Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 25, p. 1813-1827, 2011.

GONZÁLEZ, E.; GÓMEZ-CARAVACA, A. M.; GIMÉNEZ, B.; CEBRIÁN, R.; MAQUEDA, M.; MARTÍNEZ-FÉREZ, A.; SEGURA-CARRETERO, A.; ROBERT, P. Evolution of the phenolic compounds profile of olive leaf extract encapsulated by spray-drying during *in vitro* gastrointestinal digestion. **Food Chemistry**, v. 279, p. 40-48, 2019.

GUÇLU, K.; ALTUN, M.; OZYUREK, M.; KARADEMIR, S. E.; APAK R. Antioxidant capacity of fresh, sun-and sulphited-dried Malatya apricot (*Prunus armeniaca*) assayed by CUPRAC, ABTS/TEAC and folin methods. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 41, (Supplement 1), p. 76-85, 2006.

GUERRA, M. P.; SILVEIRA, V.; REIS, M. S.; SCHNEIDER, L. Exploração, manejo e conservação da araucária (*Araucaria angustifolia*). In: SIMÕES, L. L.; LINO, C. F. (Org.). **Sustentável Mata Atlântica: a exploração de seus recursos florestais**. São Paulo: SENAC São Paulo, 2002, p. 85-101.

HAYAT, K.; HUSSAIN, S.; ABBAS, S.; FAROOQ, U.; DING, B.; XIA, S.; JIA, C.; ZHANG, X.; XIA, W. Optimized microwave-assisted extraction of phenolic acids from citrus mandarin peels and evaluation of antioxidant activity *in vitro*. **Separation and Purification Technology**, v. 70, p. 63-70, 2009.

HORST, M. A.; LAJOLO, F. M. **Biodisponibilidade de compostos bioativos de alimentos**. In: COZZOLINO, S. M. F. Biodisponibilidade de nutrientes. 3. ed. São Paulo: Manole, 2009.

HOYOS-MARTÍNEZ, P. L. DE; MERLE, J.; LABIDI, J.; CHARRIER-EL BOUHTOURY, F. Tannins extraction: A key point for their valorization and cleaner production. **Journal of Cleaner Production**, v. 206, p. 1138-1155, 2019.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção da Extração Vegetal e Silvicultura 2015**. Rio de Janeiro: IBGE, 2016.

IRAKLI, M.; CHATZOPOULOU, P.; EKATERINIADOU, L. Optimization of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds: Oleuropein, phenolic acids, phenolic alcohols and flavonoids from olive leaves and evaluation of its antioxidant activities. **Industrial Crops & Products**, v. 124, p. 382-388, 2018.

JIE, Z.; BANG-YAO, L., MING-JIE, X.; HAI-WEI, L.; ZU-KANG, Z.; TING-SONG, W.; CRAIG, S. A. Studies on the effects on the polidextrose intake on physiologic functions on Chinese people. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 72, n. 6, p. 1503-1509, 2000.

KADERIDES, K.; GOULA, A. M.; ADAMOPOULOS, K. G. A process for turning pomegranate peels into a valuable food ingredient using ultrasound-assisted extraction and encapsulation. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 31, p. 204-215, 2015.

KARABEGOVIĆ, I. T.; STOJIČEVIĆ, S. S.; VELIČKOVIĆ, D. T.; NIKOLIĆ, N. Č.; LAZIĆ, M. L. Optimization of microwave-assisted extraction and characterization of phenolic compounds in cherry laurel (*Prunus laurocerasus*) leaves. **Separation and Purification Technology**, v. 120, p. 429-436, 2013.

KAUR, C.; KAPOOR, H. Antioxidants in fruits and vegetables – the millennium's health. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 36, p. 703-725, 2001.

KOOCHEKI, A.; MORTAZAVI, S. A.; SHAHIDI, F.; RAZAVI, S. M. A.; TAHERIAN, A. R. Rheological properties of mucilage extracted from *Alyssum homolocarpum* seed as a new source of thickening agent. **Journal of Food Engineering**, v. 91, p. 490-496, 2009.

KOEHNLEIN, E. A.; CARVAJAL, A. E. S.; KOEHNLEIN, E. M.; COELHO-MOREIRA, J. S.; INÁCIO, F. D.; CASTOLDI, R.; BRACHT, A.; PERALTA, R. M. Antioxidant Activities and Phenolic Compounds of Raw and Cooked Brazilian *Pinhao* (*Araucaria angustifolia*) Seeds. **African Journal of Food Science**, v. 6, n. 21, p. 512-518, 2012.

KUCK, L. S.; WESOLOWSKI, J. L.; NOREÑA, C. P. Z. Effect of temperature and relative humidity on stability following simulated gastro-intestinal digestion of microcapsules of Bordo grape skin phenolic extract produced with different carrier agents. **Food Chemistry**, v. 230, p. 257-264, 2017.

KUCK, L. S.; NOREÑA, C. P. Z. Microencapsulation of grape (*Vitis labrusca* var. Bordo) skin phenolic extract using gum Arabic, polydextrose, and partially hydrolyzed guar gum as encapsulating agents. **Food Chemistry**, v. 194, p. 569-576, 2016.

KY, I.; FLOCH, A. L.; ZENG, L.; PECHAMAT, L.; JOURDES, M.; TEISSEDRE, P-L. Tannins. **Encyclopedia of Food and Health**. p. 247-255, 2016.

LABUSCHAGNE, P. Impact of wall material physicochemical characteristics on the stability of encapsulated phytochemicals: A review. **Food Research International**, v. 107, p. 227-247, 2018.

LI, J.; ZU, Y.; FU, Y.; YANG, Y.; LI, S.; LI, Z.; WINK, M. Optimization of microwave-assisted extraction of triterpene saponins from defatted residue of yellow horn (*Xanthoceras sorbifolia* Bunge.) kernel and evaluation of its antioxidant activity. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 11, p. 637-643, 2010.

LIMA, E. C.; ROYER, B.; VAGHETTI, J. C. P.; BRASIL, J. L.; SIMON, N. M.; SANTOS JUNIOR, A. A. DOS; PAVAN, F. A.; DIAS, S. L. P.; BENVENUTTI, E. V.; DA SILVA, E. A. Adsorption of Cu(II) on *Araucaria angustifolia* wastes: Determination of the optimal conditions by statistic design of experiments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, p. 211-220, 2007.

LIU, L.; FISHMAN, M. L.; KOST, J.; HICKS, K. B.; Pectin-based systems for colon-specific drug delivery via oral route. **Biomaterials**, v. 24, p. 3333-3343, 2003.

MADENE, A.; JACQUOT, M.; SCHER J.; DESOBRY, S. Flavour encapsulation and controlled release – a review. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 41, p. 1-21, 2006.

MAKKAR, H. P. S. Quantification of Tannins in Tree and Shrub Foliage: **A Laboratory Manual**. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 2003.

MANACH, C.; SCALBERT, A.; MORAND, C.; RÉMÉSY, C.; JIMENEZ L. Polyphenols: food sources and bioavailability. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 79, p. 727-747, 2004.

MARCOTTE, M.; TAHERIAN, A. R.; TRIGUI, M.; RAMASWAMY, H. S.; Evaluation of rheological properties of selected salt enriched food hydrocolloids. **Journal of Food Engineering**, v. 48, p. 157-167, 2001.

MARTINEZ-GUERRA, E; GUDE, V. G. Synergistic effect of simultaneous microwave and ultrasound irradiations on transesterification of waste vegetable oil. **Fuel**, v. 137, p. 100-108, 2014.

MAXWELL, E. G.; BELSHAW, N. J.; WALDRON, K. W.; MORRIS, V. J. Pectin e An emerging new bioactive food polysaccharide. **Trends in Food Science & Technology**, v. 24, p. 64-73, 2012.

MENG, D.; ZHANG, P.; ZHANG, L.; WANG, H.; HO, C.; LI, S.; SHAHIDI, F.; ZHAO, H. Detection of cellular redox reactions and antioxidant activity assays. **Journal of Functional Foods**, v. 37, p. 467-479, 2017.

MICHELON, F.; BRANCO, C. S.; CALLONI, C.; GIAZZON, I.; AGOSTINI, F.; SPADA, P. K.W.; SALVADOR, M. *Araucaria angustifolia*: A potential nutraceutical with antioxidant and antimutagenic activities. **Current Nutrition & Food Science**, v. 8, p. 155-159, 2012.

MOHAMMADZADEH, H.; KOOCHEKI, A.; KADKHODAEI, R.; RAZAVI, S. M. A. Physical and flow properties of D-limonene-in-water emulsions stabilized with whey protein concentrate and wild sage (*Salvia macrosiphon*) seed gum. **Food Research International**, v. 53 p. 312-318, 2013.

MONTENEGRO, F. M.; GOMES-RUFFI, C. R.; VICENTE, C. A.; COLLARES-QUEIROZ, F. P.; STEEL, C. J. Biscoitos de polvilho azedo enriquecidos com fibras solúveis e insolúveis. **Food Science and Technology**, v. 28, p. 184-191, 2008.

MORAIS, A. R. V.; ALENCAR, É. N.; XAVIER JÚNIOR, F. H.; OLIVEIRA, C. M.; MARCELINO, H. R.; BARRATT, G.; FESSI, H.; EGITO, E. S. T.; ELAISSARI, A. Freeze-drying of emulsified systems: A review. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 503, p. 102-114, 2016.

MORENO, T.; COCERO, M. J.; RODRÍGUEZ-ROJO, S. Storage stability and simulated gastrointestinal release of spray dried grape marc phenolics. **Food and Bioproducts Processing**, v. 112, p. 96-107, 2018.

MOSER, P.; TELIS, V. R. N.; NEVES, N. DE A.; GARCÍA-ROMERO, E.; GÓMEZ-ALONSO, S.; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I. Storage stability of phenolic compounds in powdered BRS Violeta grape juice microencapsulated with protein and maltodextrin blends. **Food Chemistry**, v. 214, p. 308-318, 2017.

NEDOVIC, V.; KALUSEVIC, A.; MANOJLOVIC, V.; LEVIC, S.; BUGARSKI, S. An overview of encapsulation technologies for food applications. **Procedia Food Science**, v. 1, p. 1806-1815, 2011.

OKUBO, T.; ISHIHARA, N.; TAKAHASHI, H.; FUJISAWA, T.; KIM, M.; YAMAMOTO, T.; MITSUOKA, T. Effects of partially hydrolyzed guar gum intake on human intestinal microflora and its metabolism. **Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry**, v. 58, n. 8, p.1364-1369, 1994.

OZKAN, G.; FRANCO, P.; DE MARCOB I., XIAO, J.; CAPANOGLU, E. A review of microencapsulation methods for food antioxidants: Principles, advantages, drawbacks and applications. **Food Chemistry**, v. 272, p. 494-506, 2019.

PAN, Y.; WANG, K.; HUANG, S.; WANG, H.; MU, X.; HE, C.; JI, X.; ZHANG, J.; HUANG, F. Antioxidant activity of microwave-assisted extract of longan (*Dimocarpus Longan* Lour.) peel. **Food Chemistry**, v. 106, p. 1264-1270, 2008.

PARISI, G.; BOTTONA, E.; CARRARA, M.; CARDIN, F.; FAEDO, A.; GOLDIN, D.; MARINO, M.; PANTALENA, M.; TAFNER, G.; VERDIANELI, G.; ZILLI, M.; LEANDRO, G. Treatment effects of partially hydrolyzed guar gum on symptoms and quality of life of patients with irritable bowel syndrome. A multicenter randomized open trial. **Digestive Disiases and Sciences**, v. 50, n. 6, p. 1107-1112, 2005.

PAINI, M.; ALIAKBARIAN, B.; CASAZZA, A. A.; LAGAZZO, A.; BOTTER, R.; PEREGO, P. Microencapsulation of phenolic compounds from olive pomace using spray drying: A study of operative parameters. **LWT - Food Science and Technology**, v. 62, p. 177-186, 2015.

PANDEY, K. B.; RIZVI, S. I. Plant polyphenols as dietary antioxidants in human health and disease. **Oxidative Medicine and Cellular Longevity**, v. 2, n. 5, p. 270-278, 2009.

PERALTA, R. M.; KOEHNLEIN, E.A.; OLIVEIRA, R. F.; CORREA, V. G.; CORRÊA, R. C. G.; BERTONHA L.; BRACHT, A.; FERREIRA, I. C.F.R. Biological activities and chemical constituents of *Araucaria angustifolia*: An effort to recover a species threatened by extinction. **Trends in Food Science & Technology**, v. 54, p. 85-93, 2016.

PETKOWICZ, C. L. O.; VRIESMANN, L. C.; WILLIAMS, P. A. Pectins from food waste: Extraction, characterization and properties of watermelon rind pectin. **Food Hydrocolloids**, v. 65, p. 57-67, 2017

PIÑEIRO, Z.; MARRUFO-CURTIDO, A.; VELA, C.; PALMA, M. Microwave-assisted extraction of stilbenes from woody vine material. **Food and Bioproducts Processing**, v. 103, p. 18-26, 2017.

PINILLA, C. M. B.; NOREÑA, C. P. Z.; BRANDELLI, A. Development and characterization of phosphatidylcholine nanovesicles, containing garlic extract, with antilisterial activity in milk. **Food Chemistry**, v. 220, p. 470-476, 2017.

PIOVESANA, A., NOREÑA, C. P. Z. Microencapsulation of Bioactive Compounds from Hibiscus Calyces Using Different Encapsulating Materials. **International Journal of Food Engineering**, v. 14, n. 1, p. 1-9, 2018.

PRAJAPATI, V. D.; JANI, G. K.; MORADIYA, N. G.; RANDERIA, N. P.; NAGAR, B. J.; NAIKWADI, N. N.; VARIYA, B. C. Galactomannan: A versatile biodegradable seed polysaccharide. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 60, p. 83-92, 2013.

QUEK, M. C.; CHIN, N. L.; YUSOF, Y. A. Modelling of rheological behaviour of soursop juice concentrates using shear rate–temperature–concentration superposition. **Journal of Food Engineering**, v. 118, p. 380-386, 2013.

RASTOGI, N. K. Opportunities and challenges in application of ultrasound in food processing. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 51, p. 705-722, 2011.

REZENDE, Y. R. R. S.; NOGUEIRA, J. P.; NARAIN, N. Microencapsulation of extracts of bioactive compounds obtained from acerola (*Malpighia emarginata* DC) pulp and residue by spray and freeze. **Food Chemistry**, v. 254 p. 281-291, 2018.

ROCHA, J. DE C. G.; BARROS, F. A. R. DE; PERRONE, Í. T.; VIANA, K. W. C. TAVARES, G. M.; STEPHANI, R.; STRINGHETA, P. C. Microencapsulation by atomization of the mixture of phenolic extracts. **Powder Technology**, v. 343, p. 317-325, 2019.

ROSELLÓ-SOTO, E.; GALANAKIS, C. M.; BRNCIC, M.; ORLIEN, V.; TRUJILLO, F. J.; MAWSON, R.; KNOERZER, K.; TIWARI, B. K.; BARBA, F. J. Clean recovery of antioxidante compounds from plant foods, byproducts and algae assisted by ultrasounds processing. Modeling approaches to optimize processing conditions. **Trends in Food Science & Technology**, v. 42, p. 134-149, 2015.

SAHIN, S.; DEMIR C.; MALYER, H. Determination of total phenolic content of *Prunella* L. by immobilized enzyme bioreactor. **Analytical Methods**, v. 3, p. 944-950, 2011.

SAIKIA, S.; MAHNOT, N. K.; MAHANTA, C. L. Optimisation of phenolic extraction from *Averrhoa carambola* pomace by response surface methodology and its microencapsulation by spray and freeze drying. **Food Chemistry**, v. 171, p. 144-152, 2015.

SANSONE, F.; MENCHERINI, T.; PICERNO, P.; D'AMORE, M.; AQUINO, R. P.; LAURO, M. R. Maltodextrin/pectin microparticles by spray drying as carrier for nutraceutical extracts. **Journal of Food Engineering**, v. 105, p. 468-476, 2011.

SANT'ANNA, V.; SFOGLIA, N. M.; MERCALI, G.D.; CORRÊA, A. P. F.; BRANDELLI, A. Effect of cooking on polyphenols and antioxidant activity of *Araucaria angustifolia* seed coat

and evaluation of phytochemical and microbiological stability over storage. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 51, 1932-1936, 2016.

SANTOS, A. J.; CORSO, N. M.; MARTINS, G.; BITTENCOURT, E. Aspectos produtivos e comerciais do pinhão no estado do Paraná. **Floresta**, v. 32, n. 2, p. 163-169, 2002.

SANTOS-BUELGA, C.; SCALBERT, A. Review: Proanthocyanidins and tannin-like compounds – nature, occurrence, dietary intake and effects on nutrition and health. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 80, p. 1094-1117, 2000.

SANTOS, S. S.; RODRIGUES, L. M.; COSTA, S. C.; MADRONA, G. S. SANTOS, S. S. et al. Antioxidant compounds from blackberry (*Rubus fruticosus*) pomace: Microencapsulation by spray-dryer and pH stability evaluation. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 20, p. 1-6, 2019.

SCALBERT, A.; WILLIAMSON, G. Dietary intake and bioavailability of polyphenols. **Journal of Nutrition**, v. 130, n. 8, p. 2073S-2085S, 2000.

SHAHIDI, F.; ZHONG, Y. Measurement of antioxidant activity. **Journal of Functional Foods**, v. 18, p. 757-781, 2015.

SILVA, C. V.; MIGUEL, L. A.; REIS, M. S. A comercialização do pinhão de *Araucaria angustifolia* no Distrito de Taquara Verde, município de Caçador-SC. **Revista Brasileira e Agroecologia**, v. 4, n. 2, p. 841-844, 2009.

SILVA, F.; TORRES, L.; SILVA, L.; FIGUEIREDO, R.; GARRUTI, D.; ARAÚJO, T.; DUARTE, A.; BRITO, D.; RICARDO, N. Cashew gum and maltodextrin particles for green tea (*Camellia sinensis* var *Assamica*) extract encapsulation. **Food Chemistry**, v. 261, p. 169-175, 2018.

SILVA, S. M.; KOEHNLEIN, E. A.; BRACHT, A.; CASTOLDI, R.; DE MORAIS, G. R.; BAESSO, M. L.; PERALTA, R. A.; DE SOUZA, C. G. M.; DE SÁ-NAKANISHI, A. B.; PERALTA, R. M. Inhibition of salivary and pancreatic α -amylases by a pinhão coat (*Araucaria angustifolia*) extract rich in condensed tannin. **Food Research International**, v. 56, p. 1-8, 2014.

SLAVIN, J. L.; GREENBER, N. A. Partially hydrolyzed guar gum: clinical nutrition uses. **Nutrition**, v. 19, p. 549-552, 2003.

SMITH, R. M. Before the injection—modern methods of sample preparation for separation techniques. **Journal of Chromatography A**, v. 1000, p. 3-27, 2003.

SOUSA, S. C.; FRAGOSO, S. P.; PENNA, C. R. A.; ARCANJO, N. M. O.; SILVA, F. A. P.; FERREIRA, V. C. S.; BARRETO, M. D. S.; ARAÚJO, I. B. S. Quality parameters of frankfurter-type sausages with partial replacement of fat by hydrolyzed collagen. **LWT - Food Science and Technology**, v. 76, p. 320-325, 2017.

SOUZA, A. C. P.; GURAK, P. D.; MARCZAK, L. D. F. Maltodextrin, pectin and soy protein isolate as carrier agents in the encapsulation of anthocyanins-rich extract from jaboticaba pomace. **Food and Bioproducts Processing**, v. 102, p. 186-194, 2017.

SOUZA, M. O.; BRANCO, C. S.; SENE, J.; DALLAGNOL, R.; AGOSTINI, F.; MOURA, S.; SALVADOR M. Antioxidant and antigenotoxic activities of the brazilian pine *Araucaria angustifolia* (bert.) O. Kuntze. **Antioxidants**, v. 3, n.1, p. 24-37, 2014.

SPADA, J. C.; NOREÑA, C. P. Z.; MARCZAK, L. D. F.; TESSARO, I. C. Study on the stability of β -carotene microencapsulated with pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) starch, **Carbohydrate Polymers**, v. 89, p. 1166-1173, 2012.

SUN, X.; CAMERON, R. G.; BAI, J. Microencapsulation and antimicrobial activity of carvacrol in a pectinalginat Matrix. **Food Hydrocolloids**, v. 92, p. 69-73, 2019.

SUTIVISEDSEK, N.; CHENG, H.N.; WILLETT, J.L.; LESCH, W.C.; TANGSRUD, R.R.; BISWAS, A. Microwave-assisted extraction of phenolics from bean (*Phaseolus vulgaris* L.). **Food Research International**, v. 43 p. 516-519, 2010.

TAVARES, L.; NOREÑA, C. P. Z. Encapsulation of garlic extract using complex coacervation with whey protein isolate and chitosan as wall materials followed by spray drying. **Food Hydrocolloids**, v. 89, p. 360-369, 2019.

THYS, R. C. S.; NOREÑA, C.P. Z.; MARCZAK, L. D. F.; AIRES, A. G.; CLADERA-OLIVERA, F. Adsorption isotherms of pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) starch and thermodynamic analysis. **Journal of Food Engineering**, v. 100, p. 468-473, 2010.

TROSZYNSKA, A.; CISKA, E. Phenolic compounds of seed coats of white and coloured varieties of pea (*Pisum sativum* L.) and their total antioxidant activity. **Czech Journal of Food Sciences**, v. 20, n. 1, p. 15-22, 2002.

TSALI, A.; GOULA, A. M. Valorization of grape pomace: Encapsulation and storage stability of its phenolic extract. **Powder Technology**, v. 340, p. 194-207, 2018.

TYAGI, V. V.; KAUSHIK, S. C.; TYAGI, S. K.; AKIYAMA, T. Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15. p. 1373-1391, 2011.

VIGNAULT, A. GONZÁLEZ-CENTENO, M. R.; PASCUAL, O.; GOMBAU, J.; JOURDES, M.; MOINED, V.; ITURMENDI, N.; CANALS, J. M.; ZAMORAC, F.; TEISSEDRE, P.-L. Chemical characterization, antioxidant properties and oxygen consumption rate of 36 commercial oenological tannins in a model wine solution. **Food Chemistry**, v. 268, p. 210-219, 2018.

WALRAND, S.; CHIOTELLI, E.; NOIRT, F.; MWEWA, S.; LASSEL, T. Consumption of a Functional Fermented Milk Containing Collagen Hydrolysate Improves the Concentration of Collagen-Specific Amino Acids in Plasma. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 7790-7795, 2008.

WANG, L.; WELLER, C. L. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. **Trends in Food Science & Technology**, v. 17, p. 300-312, 2006.

YAMASHITA, C.; CHUNG, M. M. S.; SANTOS, C. DOS; MAYER, C. R. M.; MORAES, I. C. F.; BRANCO, I. G. Microencapsulation of an anthocyanin-rich blackberry (*Rubus* spp.) by-

product extract by freeze-drying. **LWT - Food Science and Technology**, v. 84, p. 256-262, 2017.

YOON, S. J.; CHU, D. C.; JUNEJA, L. R. Chemical and Physical Properties, Safety and Application of Partially Hydrolyzed Guar Gum as Dietary Fiber. **Journal of Clinical Biochemistry Nutrition**, v. 42, p. 1-7, 2008.

ZARIN, M. A.; WAN, H. Y.; ISHA, A.; ARMANIA, N. Antioxidant, antimicrobial and cytotoxic potential of condensed tannins from *Leucaena leucocephala* hybrid-Rendang. **Food Science and Human Wellness**, v. 5, p. 65-75, 2016.

ŽIVKOVIĆ, J.; ŠAVIKIN, K.; JANKOVIĆ, T.; ČUJIĆ, N.; MENKOVIĆ, N. Optimization of ultrasound-assisted extraction of polyphenolic compounds from pomegranate peel using response surface methodology. **Separation and Purification Technology**, v. 194, p. 40-47, 2018.