

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos



Tese de Doutorado

**Desenvolvimento de aerogéis de amido de trigo germinado e não germinado
incorporados com extrato de casca de uva obtida do resíduo da fermentação
vinária**

Francine Tavares da Silva
Tecnóloga em Alimentos, MSc.

Pelotas, 2023

Francine Tavares da Silva

**Desenvolvimento de aerogéis de amido de trigo germinado e não germinado
incorporados com extrato de casca de uva obtida do resíduo da fermentação
vinária**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do Título de Doutora em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Alvaro Renato Guerra Dias - UFPel

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Elessandra da Rosa Zavareze - UFPel

Coorientadora: Dr^a. Laura Martins Fonseca - UFPel

Pelotas, 2023

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

S586d Silva, Francine Tavares da

Desenvolvimento de aerogéis de amido de trigo germinado e não germinado incorporados com extrato de casca de uva obtida do resíduo da fermentação vinária / Francine Tavares da Silva ; Alvaro Renato Guerra Dias, orientador ; Elessandra da Rosa Zavareze, Laura Martins Fonseca, coorientadores. — Pelotas, 2023.

91 f. : il.

Tese (Doutorado) — Ciência e Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, 2023.

1. Aerogéis biodegradáveis. 2. Absorvedor. 3. Tecnologia verde. 4. Resíduo vitivinícola. 5. Atividade antioxidante. I. Dias, Alvaro Renato Guerra, orient. II. Zavareze, Elessandra da Rosa, coorient. III. Fonseca, Laura Martins, coorient. IV. Título.

CDD : 634.8

Francine Tavares da Silva

Desenvolvimento de aerogéis de amido de trigo germinado e não germinado incorporados com extrato de casca de uva obtida do resíduo da fermentação vinária

Tese aprovada, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: 28 de fevereiro de 2023.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alvaro Renato Guerra Dias (Orientador)

Doutor em Tecnologia de Alimentos pela Universidade Estadual de Campinas

Prof^a. Dr^a. Carla Rosane Barboza Mendonça

Doutora em Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof^a. Dr^a. Caroline Dellinguasen Borges

Doutora em Biotecnologia Agrícola pela Universidade Federal de Pelotas

Dr^a. Cristina Jansen Alves

Doutora em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela Universidade Federal de Pelotas

Prof^a. Dr^a Elizangela Gonçalves de Oliveira

Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos pela Universidade Federal do Rio Grande

Agradecimentos

Agradeço a Deus, por sempre me guiar e nunca me abandonar.

Agradeço à minha família, mãe, pai, irmãs e cunhados. Obrigada pelo apoio e alegrias e por terem feito o possível para que eu conseguisse chegar à Universidade e a pós-graduação, mesmo com as dificuldades.

Ao meu companheiro de vida Thiago, que esteve presente em toda essa etapa da minha vida, me apoiando incondicionalmente sempre, obrigada. Grande parte desse trabalho eu devo a ti.

Aos meus filhos de quatro patas Ayla, Moa e Gus, que são parte da minha alegria de vida.

À minha sogra por todo apoio e carinho.

Às crianças da minha vida, meu sobrinho Otávio e minha afilhada Manu por tornarem meus dias mais leves e me proporcionarem momentos de muitas alegrias.

Agradeço a toda equipe do lab bionano, especialmente aos colegas e amigos, Duda, Elder, Estefania, Estefani, Felipe, Graci, e Ju. Obrigada meus queridos colegas por todos os momentos de aprendizado, cafezinhos e risadas.

Agradeço a todos os colegas de trabalho que em algum momento, ou em todos, estiveram presente na minha vida. Sei cada um que carrego no coração.

A Rosane Crizel pela parceria de trabalho e por toda disposição sempre em ajudar a todos no que for preciso.

A Helen Hackbart pelos agradáveis momentos de risadas e por toda troca de conhecimento, obrigada.

As minhas amigas queridas da Universidade para vida Tailise e Bruna, obrigada pelo apoio e troca de sempre.

A todos os professores do DCTA-UFPel, e fora do departamento que durante a pós-graduação me proporcionaram conhecimento.

A professora Elizangela pela parceria de trabalho e por sempre me receber com tanto carinho. Obrigada.

A todos os meus professores da graduação em Tecnologia em Alimentos, por todo conhecimento a mim repassado, e pelo incentivo, obrigada.

Às minhas amigas de toda vida Indira, Fernada, Júlia, Manu e Marla por esses anos todos de amizade, por me incentivarem e me trazerem alegria nos momentos mais difíceis.

A minha equipe nano, Grazi, Jean, Laura e Mari. Vocês foram mais que uma equipe de trabalho, e sim uma equipe de amigos. Obrigada meus amigos por toda essa caminhada juntos, vocês são uma grande inspiração e apoio para mim. Eu nunca vou esquecer os grandes momentos que passamos juntos, vocês estão no meu coração para sempre.

Agradeço aos meus orientadores, professor Alvaro, e professora Elessandra pelos ensinamentos, apoio e incentivo que muitas vezes foi além da pós-graduação. Obrigada pelo carinho e preocupação que vocês têm com todos os alunos.

Um agradecimento mais que especial a minha amiga e coorientadora Laura que foi um presente não só da pós-graduação, mas da vida. Minha amiga que também foi coorientadora, e incentivadora. Obrigada amiga por todos os chás calmantes, os aromatizadores e pedras de boas energias. Obrigada por todo carinho e palavras de apoio que fizeram toda diferença para que eu concluísse essa etapa.

A minha amiga Shanise que sempre me incentivou e teve paciência para me ensinar muito do que sei hoje, obrigada querida amiga.

Agradeço a todos os funcionários do departamento em especial a querida Meri por todas as conversas e trocas de alegrias, obrigada Meri.

À Universidade Federal de Pelotas (UFPeI), FAPERGS, CAPES e CNPq.

Ao Ceme-Sul (FURG) pelo apoio nas análises importantes para esse trabalho, em especial ao Rudi e a Carol pela paciência, profissionalismo e carinho.

Por fim, não poderia deixar de dedicar esse trabalho aos meus avós, Azambuja, Venilda, Marilda e vô Zé. Que vocês estejam orgulhosos de mim seja de onde for.

A todas as pessoas que dediquei meu agradecimento, levarei cada um no meu coração para sempre.

Resumo

SILVA, Francine Tavares. **Desenvolvimento de aerogéis de amido de trigo germinado e não germinado incorporados com extrato de casca de uva obtida do resíduo da fermentação vinária**. Orientador: Alvaro Renato Guerra Dias. 2023. 91 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2023.

Este estudo teve como objetivo produzir aerogéis bioativos absorvedores de água a partir de matérias-primas biodegradáveis, amido e poli (óxido de etileno) (PEO) e derivado de resíduo agroindustrial proveniente da fermentação vinária (casca de uva). O trabalho está dividido em dois estudos. O estudo 1 teve como título “Aerogéis fisicamente reticulados à base de amido de trigo germinado e não germinado e PEO para aplicação como absorvedores de água para embalagem de alimentos”. Neste estudo foram produzidos aerogéis utilizando amido de trigo germinado (ATG) e não germinado (ATNG) com e sem PEO. Os aerogéis foram produzidos pela gelatinização do amido (10%, p/v, em água destilada), seguido por ciclos de congelamento/descongelamento. Para o aerogel produzido com amido e PEO, uma solução de 6% de PEO (0,6 g de PEO/ 10 mL de água destilada) foi adicionada à dispersão. Foram avaliadas as propriedades térmicas, perfil de absorção no FT-IR, cristalinidade relativa, morfologia, propriedades de absorção de água e perfil de textura dos aerogéis. Todos aerogéis apresentaram alta temperatura de degradação, capacidade de absorção de água e integridade física após imersão em água. No entanto, aqueles produzidos com ATG mostraram-se visualmente mais íntegros estruturalmente em comparação com os aerogéis produzidos com ATNG. A germinação do trigo não teve nenhum impacto nos parâmetros de textura dos aerogéis. Contudo, a adição de PEO aumentou a capacidade de absorção de água e reduziu a dureza e coesão dos aerogéis resultantes. Devido ao alto potencial de absorção de água, o aerogel produzido neste estudo pode servir como uma matriz absorvente em embalagens de alimentos. No estudo 2, intitulado “Extração de compostos bioativos de resíduos de uva e sua utilização em aerogéis bioativos absorventes” foram produzidos aerogéis utilizando ATG, com e sem PEO, e incorporados com extrato obtido da casca de uva (ECU) nas concentrações de 5 e 10% (p/p). O ECU foi avaliado quanto ao teor de compostos fenólicos totais e antocianinas. Os aerogéis foram caracterizados quanto à morfologia, densidade, porosidade, capacidade de absorção de água, perfil de absorção no FT-IR, cristalinidade relativa, compostos fenólicos totais, atividade antioxidante e perfil de liberação *in vitro* de compostos fenólicos em meio simulante para alimentos. O total de compostos fenólicos no ECU foi de $226,25 \pm 0,01$ mg_{ácido gálico}/g_{ECU}. Todos os aerogéis apresentaram baixa densidade, alta porosidade e alta capacidade de absorção de água (581,4 a 997,5%). A atividade antioxidante dos aerogéis aumentou com o aumento da concentração de ECU e com a adição de PEO na formulação. Os aerogéis foram capazes de liberar ECU gradativamente por até 120 dias no meio simulante hidrofílico e 240 h para o meio hidrofóbico. No entanto, a liberação completa de ECU ocorreu apenas no meio hidrofílico. Aerogéis à base de amido mostraram potencial para serem utilizados no desenvolvimento de embalagens ativas para alimentos, podendo atuar como antioxidante natural através da liberação dos compostos do ECU para o alimento ou na absorção de exsudados liberados pelos alimentos.

Palavras-Chave: Aerogéis biodegradáveis. Absorvedor. Tecnologia verde. Resíduo vitivinícola. Atividade antioxidante. Liberação *in vitro*.

Abstract

SILVA, Francine Tavares. **Development of germinated and non-germinated wheat starch aerogels incorporated with fermented grape skin extract from wine fermentation residue**. Advisor: Alvaro Renato Guerra Dias. 2023. 91 f. Thesis (Doctorate in Food Science and Technology) - Graduate Program in Food Science and Technology, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2023.

This study aimed to produce water-absorbing bioactive aerogels from biodegradable raw materials (starch and PEO) and agroindustrial residue from wine fermentation (grape skin). The work is divided into two studies. Study 1 is entitled "Physically cross-linked aerogels based on germinated and non-germinated wheat starch and PEO for application as water absorbers for food packaging". In this study, aerogels were produced using germinated (GWS) and non-germinated (NGWS) wheat starch with and without poly(ethylene oxide) (PEO). Aerogels were produced by gelatinizing starch (10%, w/v, in distilled water), followed by freeze/thaw cycles. A 6% PEO solution (0.6 g PEO/10 mL distilled water) was added to the dispersion for the aerogel produced with starch and PEO. The thermal properties, FT-IR absorption profile, relative crystallinity, morphology, water absorption properties and texture profile of the aerogels were evaluated. All aerogels showed high degradation temperature, water absorption capacity, and physical integrity after immersion in water. However, those produced with GWS were visually more structurally sound compared to the aerogels produced with NGWS. Wheat germination had no impact on the texture parameters of aerogels. However, adding PEO increased the water absorption capacity and reduced the hardness and cohesion of the resulting aerogels. Due to the high water absorption potential, the aerogel produced in this study can serve as an absorbent matrix in food packaging. In study 2, entitled "Extraction of bioactive compounds from grape residues and their use in absorbent bioactive aerogels", aerogels were produced using GWS, with and without PEO, and incorporated with the extract obtained from grape skin (GSE) at concentrations of 5 and 10% (w/w). The GSE was evaluated for total phenolic compounds and anthocyanins. The aerogels were characterized by morphology, density, porosity, water absorption capacity, FT-IR absorption profile, relative crystallinity, total phenolic compounds, antioxidant activity, and *in vitro* release profile of phenolic compounds in a food simulant medium. The total phenolic compounds in the ECU was $226.25 \pm 0.01 \text{ mg}_{\text{gallic acid}}/\text{g}_{\text{GSE}}$. All aerogels showed low density and high porosity. All aerogels showed high water absorption capacity (581.4 to 997.5%). The antioxidant activity of the aerogels increased with the increase in the GSE concentration and with the addition of PEO in the formulation. The aerogels were able to gradually release GSE for up to 120 days in the hydrophilic simulating medium and 240 h for the hydrophobic medium. However, complete GSE release occurred only in the hydrophilic medium. Starch-based aerogels showed potential to be used in developing active packaging for food. They may act as a natural antioxidant by releasing GSE compounds into the food or absorbing exudates released by food.

Keywords: Biodegradable aerogels. Absorber. Green technology. Wine residue. Antioxidant activity. *In vitro* release.

Lista de Figuras

Figura 1 - Diferentes métodos de secagem para aerogéis à base de amido: (a) secagem ao ar; (b) liofilização; (c) secagem supercrítica.....	21
Figura 2 - Estrutura molecular da amilose (a) e da amilopectina (b).	23
Figura 3- Esquema das etapas da produção de aerogéis de amido.	24
Figura 4 - Corte longitudinal do grão de trigo.	26
Figura 5- Abordagens de incorporação de compostos em uma matriz de aerogel à base de amido.....	30
Figura 6 - (a) Análise termogravimétrica (TGA) e (b) as primeiras derivadas (DTG) do aerogel e seus constituintes. PEO: poli (óxido de etileno); ATG: amido de trigo germinado; ATNG: amido de trigo não germinado; ATG/PEO: amido de trigo germinado e PEO; ATNG/PEO: amido de trigo não germinado e PEO.	41
Figura 7- Espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos (a) constituintes e (b) aerogéis. *PEO: poli (óxido de etileno); ATG: amido de trigo germinado; ATNG: amido de trigo não terminado; ATG/PEO: amido de trigo germinado/PEO; ATNG/PEO: amido de trigo não germinado/PEO.	43
Figura 8 - Difração de raios-X (DRX) dos (a) constituintes e (b) aerogéis. *PEO: poli (óxido de etileno); ATG: amido de trigo germinado; ATNG: amido de trigo não germinado; ATG/PEO: amido de trigo germinado/PEO; ATNG/PEO: amido de trigo não germinado/PEO.....	45
Figura 9 - Aerogéis e suas morfologias (a-b) PEO, (c-d) amido de trigo germinado, (e-f) amido de trigo não germinado, (g-h) amido de trigo germinado e PEO, (i-j) amido de trigo não germinado e PEO.	47
Figura 10 - (a) capacidade de absorção de água e (b) taxa de absorção de água dos aerogéis produzidos usando amido de trigo germinado (ATG); amido de trigo não germinado (ATNG); amido de trigo germinado e PEO (ATG/PEO); e amido de trigo não germinado e PEO (ATNG/PEO); PEO: poli (óxido de etileno).....	49
Figura 11- Resumo esquemático referente ao desenvolvimento dos aerogéis bioativos.	54
Figura 12 - Fluxograma de obtenção do extrato de casca de uva.....	57
Figura 13 - Morfologia dos aerogéis elaborados com amido de trigo germinado com e sem poli (óxido de etileno) incorporado com diferentes concentrações de ECU (extrato de casca de uva, 5 e 10%, p/p) e suas morfologias. (a1, a2): amido de trigo	

germinado; (b1, b2): amido de trigo germinado com PEO; (c1, c2): amido de trigo germinado e 5% ECU; (d1, d2): amido de trigo germinado e 10% ECU; (e1, e2): amido de trigo germinado com PEO e 5% ECU; (f1, f2): amido de trigo germinado com PEO e 10% ECU.	67
Figura 14 - Capacidade de absorção de água dos aerogéis produzidos a partir de amido de trigo germinado (ATG), com e sem PEO e diferentes concentrações de extrato de casca de uva (ECU). Os resultados são expressos como média (n = 3) e as barras nas colunas representam o desvio padrão. ^{a, b, c, d} Valores com letras diferentes em uma coluna diferem significativamente (p < 0,05).	71
Figura 15 - Espectros FT-IR de amido de trigo germinado: ATG, poli (óxido de etileno) (PEO) e extrato de casca de uva (ECU) (a); e aerogéis de amido com e sem PEO e diferentes concentrações de ECU (5 e 10%) (b).	74
Figura 16 - Cristalinidade relativa (CR) e padrão de difração (a) de amido de trigo germinado (ATG), poli (óxido de etileno) (PEO) e extrato de casca de uva (ECU); e (b) aerogéis de amido com e sem PEO e ECU (5 e 10%).	76
Figura 17 - Cinética de liberação in vitro dos compostos fenólicos do ECU (extrato de casca de uva) em aerogéis para o meio de simulação de (a) alimentos hidrofílicos e (b) hidrofóbicos. (ATG/ECU 5%): amido de trigo germinado com 5% ECU; (ATG/ECU 10%) amido de trigo germinado com 10% ECU; (ATG/PEO/5% ECU) amido de trigo germinado com poli (óxido de etileno) e 5% ECU; (ATG/PEO/10% ECU) amido de trigo germinado com poli (óxido de etileno) e 10% ECU.	78

Lista de Tabelas

Tabela 1- Análise termogravimétrica (TGA) (a) e sua primeira derivada (DTG) (b) dos aerogéis e seus constituintes.	40
Tabela 2- Perfil de textura dos aerogéis de amidos de trigo germinado e não germinado, com e sem poli (óxido de etileno) (PEO).	52
Tabela 3- Compostos fenólicos identificados no extrato da casca de uva por HPLC-MS.....	66
Table 4- Antocianinas identificadas no extrato de casca de uva por HPLC-MS.....	66
Tabela 5- Densidade e porosidade dos aerogéis de amido de trigo germinado (ATG), com e sem PEO, incorporados com extrato de casca de uva (ECU) em diferentes concentrações (5 e 10%).	69
Tabela 6- Atividade antioxidante pelos métodos DPPH e ABTS dos aerogéis de amido de trigo germinado (ATG) com e sem PEO, incorporados com extrato de casca de uva (ECU) em diferentes concentrações (5 e 10%).	73

Sumário

1 Introdução.....	16
2 Hipóteses.....	18
3 Objetivos.....	18
3.1 Objetivo geral.....	18
3.2 Objetivos específicos.....	18
4 Revisão bibliográfica.....	20
4.1 Aerogéis	20
4.1.1 Produção de aerogéis	20
4.1.2 Técnicas usadas para secagem dos aerogéis	21
4.1.2.1 Secagem por liofilização.....	22
4.1.3 Matérias-primas para produção de aerogéis	22
4.1.3.1 Amido	23
4.1.3.2 Amido de trigo	25
4.1.3.3 Amido de trigo germinado	27
4.1.3.4 Poli (óxido) de etileno	28
4.2 Aerogel bioativo.....	29
4.2.1 Compostos bioativos extraídos a partir de resíduos da indústria vinícola	31
5 Capítulo 1 – Aerogéis fisicamente reticulados à base de amido de trigo germinado e não germinado e PEO para aplicação como absorvedores de água para embalagens de alimentos.....	34
5.1 Introdução	34
5.2 Material e métodos	36
5.2.1 Materiais.....	36
5.2.2 Síntese dos aerogéis.....	36
5.2.3 Estabilidade térmica	37
5.2.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)	37

5.2.5 Difração de raios X	37
5.2.6 Morfologia dos aerogéis	37
5.2.7 Propriedades de absorção de água dos aerogéis	38
5.2.8 Análise do perfil de textura dos aerogéis.....	38
5.2.9 Análise estatística	38
6. Resultados e discussão.....	39
6.1 Estabilidade térmica	39
.....	41
6.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	41
.....	43
6.3 Difração de raios- X.....	44
6.4 Morfologia dos aerogéis	46
6.5 Propriedades de absorção de água dos aerogéis	48
6.6 Análise do Perfil de Textura (TPA) dos aerogéis.....	50
7 Conclusão.....	53
8 Capítulo 2- “Extração de compostos bioativos de resíduos de uva e sua utilização em aerogéis bioativos absorventes”.....	54
8.1 Introdução	54
8.2 Material e métodos.....	56
8.2.1 Material.....	56
8.2.2 Preparo do extrato de casca de uva (ECU).....	56
8.2.3. Caracterização do ECU	57
8.2.3.1 Compostos fenólicos e antocianinas	57
8.2.4 Desenvolvimento dos aerogéis incorporados com ECU	59
8.2.4.1 Caracterização dos aerogéis incorporados com ECU	60
8.2.4.2 Morfologia.....	60
8.2.4.3 Densidade e porosidade.....	60

8.2.4.4 Capacidade de absorção da água dos aerogéis	60
8.2.4.5 Atividade antioxidante (DPPH e ABTS)	61
8.2.4.6 Análise do perfil espectroscópico de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)	62
8.2.4.7 Difração de raios X	62
8.2.4.8 Liberação <i>in vitro</i> de compostos fenólicos	62
8.2.5 Análise estatística	63
9 Resultados e discussão	64
9.1 Compostos fenólicos e antocianinas do extrato de casca de uva	64
9.2 Morfologia dos aerogéis incorporados com ECU	66
9.3 Densidade e porosidade dos aerogéis incorporados com ECU	68
9.4 Capacidade de absorção de água dos aerogéis	69
9.5 Atividade antioxidante (DPPH e ABTS)	71
9.6 Análise de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)	73
9.7 Difração de raios-X	75
9.8 Liberação <i>in vitro</i> do ECU	77
10 Conclusão	79
11 Considerações finais	80
12 Referências	81

1 Introdução

As exigências do mercado industrial de alimentos fazem com que as embalagens desempenhem um papel crucial no setor alimentício (BENITO GONZÁLEZ *et al.*, 2021). As embalagens podem proteger os produtos do ambiente externo e também desempenhar outras funções, como aprimorar a conservação e prolongando a vida útil dos alimentos. Dentre essas funções, destacam-se absorveres de umidade e exsudados e a liberação de compostos que poderão interagir com o produto controlando sua qualidade. Nesse contexto, a utilização de aerogéis para embalagens de alimentos apresenta um grande potencial.

Os aerogéis são materiais sólidos derivados de um gel formados por uma rede tridimensional, em que ocorre à substituição de uma fase líquida por um gás durante o processo de secagem. Esses materiais são altamente porosos, com baixa densidade e elevada área superficial e podem ser classificados como aerogéis inorgânicos e orgânicos, de acordo com o material que é produzido (GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.*, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2019a; UBEYITOGULLARI *et al.*, 2018; ZHENG *et al.*, 2020). Entre os materiais inorgânicos a sílica, por exemplo, é muito utilizada, além de ser biocompatível, é conhecida por produzir aerogéis com condutividade térmica extremamente baixa, elevada área superficial e baixa densidade. No entanto, apresenta algumas desvantagens que limitam suas aplicações, como a fragilidade intrínseca e não biodegradabilidade (TKALEC; KNEZ; NOVAK, 2015b; MARCO; REVERCHON, 2017). Assim, na busca por materiais biodegradáveis, os biopolímeros, como o amido, são considerados promissores. A alta resistência mecânica e a biodegradabilidade dos aerogéis de amido são umas das vantagens mais notáveis (ZHANG *et al.*, 2017).

O amido apresenta grande potencial na produção de aerogéis, por ser um polissacarídeo de grau alimentício de baixo custo e biodegradável, e que apresenta capacidade de formar um aerogel com uma estrutura íntegra, sem necessitar de reticulantes. Assim, diversas estratégias e técnicas são estudadas para direcionar a exploração e aplicação desses materiais (UBEYITOGULLARI; CIFTCI, 2017), que também podem ser combinados com outros polímeros naturais ou sintéticos, para se obter características específicas. Em geral, o aerogel à base de amido é produzido

pela formação e secagem de um hidrogel, em que a estrutura é formada no processo de resfriamento e retrogradação.

O amido de trigo é o terceiro tipo de amido mais produzido no mundo e já demonstrou seu grande potencial para desenvolver aerogéis de alto desempenho (UBEYITOGULLARI; CIFTCI, 2016; UBEYITOGULLARI *et al.*, 2018). No entanto o amido de trigo germinado e a incorporação de um composto bioativo no mesmo, até o presente momento não haviam sido explorados. O desenvolvimento de características desejáveis nos aerogéis como elevada área superficial, presença de poros menores, maior conteúdo de hidroxilas (OH) e estrutura porosa adequada podem tornar o amido uma matriz excelente para o carregamento e liberação controlada de compostos ativos, como, antioxidantes para indústria alimentícia (MEHLING *et al.*, 2009; GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.*, 2012; UBEYITOGULLARI, CIFTCI, 2017; UBEYITOGULLARI; CIFTCI, 2019).

Os aerogéis incorporados com compostos antioxidantes são referidos como aerogéis bioativos, e podem promover uma liberação controlada desses compostos através do desenvolvimento de embalagens ativas, o que pode ser mais eficiente do que simplesmente adicionar antioxidantes diretamente na formulação do alimento. Neste contexto, compostos bioativos provenientes de resíduos agroindustriais, como o bagaço de uva, são uma excelente alternativa para produzir um aerogel bioativo, dando um novo destino para um material que muitas vezes é descartado como resíduo natural em aterros sanitários, ou destinado para produção de ração animal, ou ainda utilizado como fertilizante para o solo (PING *et al.*, 2011). Com isso, no presente estudo é proposta a produção de aerogéis bioativos absorvedores de água para alimentos, valorizando um amido pouco explorado (amido de trigo germinado) e um resíduo agroindustrial (casca de uva).

2 Hipóteses

- É possível produzir aerogéis de amidos de trigo germinado e não germinado, com e sem a adição de poli (óxido de etileno) (PEO) reticulados por ciclos de congelamento/descongelamento;
- Os aerogéis de amido com e sem a adição de PEO tem alta capacidade de absorção de água;
- Aerogéis de amido com adição de PEO absorvem mais água do que aerogéis formados apenas de amidos, devido ao aumento no número de grupos hidrofílicos;
- O extrato da casca de uva proveniente de um resíduo agroindustrial apresenta atividade antioxidante e pode ser incorporado nos aerogéis de amido tendo sua atividade prolongada e liberação controlada;
- Os aerogéis incorporados com o extrato da casca de uva apresentam atividade antioxidante.

3 Objetivos

3.1 Objetivo geral

Produzir e caracterizar aerogéis de amidos de trigo germinado e não germinado, com e sem PEO, e incorporar o extrato obtido de cascas de uva, provenientes da fermentação industrial vinária, com o intuito de se obter um aerogel absorvedor de água com atividade antioxidante para elaboração de embalagens ativas de alimentos.

3.2 Objetivos específicos

- Produzir e caracterizar os aerogéis absorvedores de água a partir de amidos de trigo germinado e não germinado com e sem PEO;
- Produzir um extrato a partir da casca de uva proveniente de um resíduo da fermentação industrial vinária;
- Identificar e quantificar os compostos fenólicos extraídos no extrato da casca da uva;
- Incorporar o extrato em diferentes concentrações nos aerogéis de amido com e sem PEO com intuito de se obter um aerogel bioativo absorvedor de água com propriedade antioxidante;

- Caracterizar os aerogéis bioativos produzidos a partir de amido com e sem PEO e diferentes concentrações de extrato de casca de uva;
- Identificar e quantificar os compostos do extrato nos aerogéis;
- Avaliar a atividade antioxidante *in vitro* dos aerogéis frente a diferentes radicais.

4 Revisão bibliográfica

4.1 Aerogéis

Aerogéis são materiais obtidos a partir de géis que passam por um processo de secagem adequada. São altamente porosos $> 90\%$, leves (densidade normalmente $< 0,2 \text{ g.cm}^{-3}$) e tem elevada área superficial ($500\text{-}1000 \text{ m}^2.\text{g}$), propriedades que abrem possibilidades para várias aplicações (SMIRNOV; GURIKOV, 2017; SMIRNOVA; GURIKOV, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2019). O primeiro relato do desenvolvimento de aerogéis foi em 1931. Materiais sólidos com estrutura porosa, produzidos pela extração dos componentes líquidos de um gel por técnicas de secagem foram chamados de aerogéis (KISTLER, 1931). Os primeiros aerogéis foram desenvolvidos a partir de gel de sílica, e os aerogéis de carbono foram desenvolvidos no final da década de 1980 (SMIRNOVA; GURIKOV, 2017; EL-NAGGAR, 2020).

Nas seções a seguir serão abordadas a produção de aerogéis, técnicas de secagem e matérias-primas para produção de aerogéis.

4.1.1 Produção de aerogéis

A produção de aerogéis se dá basicamente pela formação de um hidrogel e sua secagem. A etapa inicial da produção de aerogéis é a formação de um hidrogel que pode ser produzido a partir de qualquer precursor orgânico ou inorgânico, ou de combinações, capazes de formar uma rede estável em um solvente adequado (GARCÍA-GONZÁLEZ; ALNAIEF; SMIRNOVA, 2011; SMIRNOVA; GURIKOV, 2017; OLIVEIRA *et al.*, 2019a; UBEYITOGULLARI *et al.*, 2018; ZHENG *et al.*, 2020). A estrutura do gel é formada por um processo de reticulação química ou física em que ocorre a formação da rede tridimensional (OMIDIAN; PARK, 2008).

A reticulação física é reversível, formada entre cadeias poliméricas sob condições apropriadas, através de forças fracas, por exemplo, ligação de hidrogênio ou interações iônicas (JIN *et al.*, 2004, GARCÍA-GONZÁLEZ; ALNAIEF; SMIRNOVA, 2011). Na reticulação química, as cadeias são reforçadas pela formação de ligação covalente assistida por promotores de reticulação, como por exemplo, éter diglicídico de etilenoglicol, ácido glutárico, e glutaraldeído, ácido cítrico, entre outros (EL-NAGGAR *et al.*, 2020). Um dos problemas do uso da reticulação química é o contato com seres humanos ou para consumo humano, pois pode ser considerado um risco de segurança devido à toxicidade do produto químico usado como

reticulador. Após a reticulação, o material passa para etapa de secagem para formação de aerogéis.

4.1.2 Técnicas usadas para secagem dos aerogéis

Dependendo da estabilidade mecânica dos géis, diferentes processos de secagem podem ser aplicados (Figura 1). A etapa de secagem é a última e mais crítica (LAZAR; FABIÁN, 2016; EL-NAGGAR *et al.*, 2020). Um grande desafio para a preparação de aerogéis é eliminar o solvente líquido do gel, evitando o colapso da estrutura porosa já existente, com subsequente encolhimento e rachaduras do gel seco.

Características como porosidade e área superficial do aerogel são afetadas principalmente pelas técnicas de secagem. Procedimentos de secagem tradicionais, como, por exemplo, secagem ao ar, não são capazes de preservar a estrutura do gel, podendo promover encolhimento e desintegração. Assim, os métodos mais avançados de secagem como liofilização, secagem supercrítica (CO₂, acetona, metanol ou etanol), secagem à pressão ambiente, secagem a vácuo e micro-ondas, são utilizados na produção de aerogéis (EL-NAGGAR *et al.*, 2020).

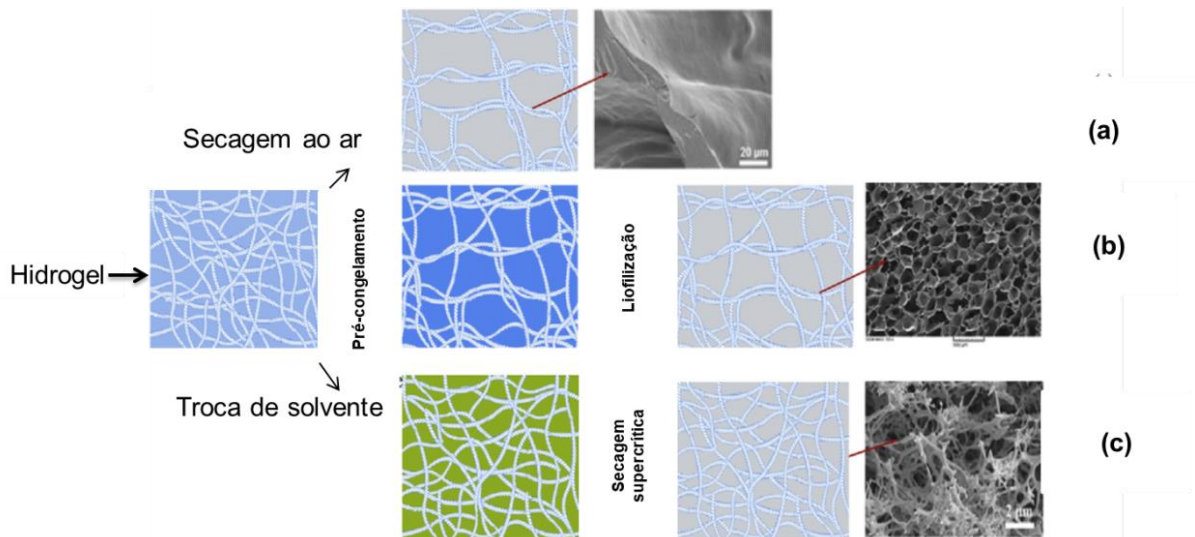


Figura 1 - Diferentes métodos de secagem para aerogéis à base de amido: (a) secagem ao ar; (b) liofilização; (c) secagem supercrítica.

Fonte: Adaptado de Zheng *et al.* (2020).

4.1.2.1 Secagem por liofilização

A liofilização é uma técnica de secagem simples e ecologicamente correta, habitualmente utilizada na secagem de géis poliméricos (WANG *et al.*, 2018; EL-NAGGAR *et al.*, 2020). Nesse processo de secagem dos géis por sublimação o solvente passa do estado sólido direto para o gasoso, sem passar pelo estado líquido. Na liofilização, primeiramente o material ou soluções úmidas devem ser pré-congeladas em um estado sólido (-45 a -15 °C), durante essa etapa, as moléculas de soluto são empurradas para os interstícios dos cristais de gelo podendo formar os pontos de interações intermoleculares de solutos (reticulações) Na etapa posterior, de sublimação, esses cristais de gelo são removidos no vácuo, sob baixa temperatura e pressão resultando na formação de materiais porosos (WANG *et al.*, 2018; ZHENG *et al.*, 2020).

Embora a secagem por liofilização seja um processo simples, pode demandar bastante tempo para a remoção completa do solvente resultando em um alto custo de energia. Além disso, após a cristalização, tensões no gel são direcionadas da crosta para o interior, podendo resultar em encolhimentos e quebras das camadas da crosta (GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.*, 2012). A técnica de congelamento normalmente forma aerogéis com estruturas macroporosas (poros superiores a 50 nm) e alta porosidade (acima de 80%), resultando em diferentes morfologias em comparação com outros métodos de secagem (SMIRNOVA; GURIKOV, 2017; EL-NAGGAR *et al.*, 2020).

4.1.3 Matérias-primas para produção de aerogéis

Ao longo dos anos diversos materiais foram utilizados como base para produzir aerogéis. Aerogéis de sílica foram os mais bem estabelecidos. No entanto, pesquisas têm sido voltadas para utilização de componentes cuja origem é renovável. O uso desses materiais diminui o consumo de fontes não renováveis, como os derivados de petróleo, e permite que seus resíduos pós-consumo sejam biodegradáveis. Biopolímeros de várias fontes renováveis como alginato, amido, pectina, quitosana e proteínas, vêm sendo cada vez mais utilizados (EL-NAGGAR *et al.*, 2020).

A utilização de biopolímeros permite aplicações em diversas áreas, como administração de medicamentos, engenharia de tecidos, cosméticos, alimentos e

embalagens (DRUEL *et al.*, 2017; UBERITOGULLARI; CIFTCI, 2017; ZAMORA-SEQUEIRA *et al.*, 2018). O amido vem sendo utilizado na elaboração de aerogéis devido as suas propriedades como biodegradabilidade, biocompatibilidade, baixo custo e versatilidade.

4.1.3.1 Amido

O amido é um homopolissacarídeo composto de glicose, formado por duas macromoléculas, a amilose e a amilopectina (Figura 2). A amilose (Figura 2a) é composta por uma cadeia essencialmente linear formada por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas α -1,4, apresentando grau de polimerização entre 500 e 2000 unidades de glicose. A amilopectina (Figura 2b) apresenta estrutura altamente ramificada, formada por unidades de glicose unidas por ligações do tipo α -1,4 na cadeia principal, mas com cerca de 5 a 6% de ligações α -1,6 nos seus pontos de ramificação (ZHENG *et al.*, 2020). A proporção desses componentes varia de acordo com a fonte de amido.

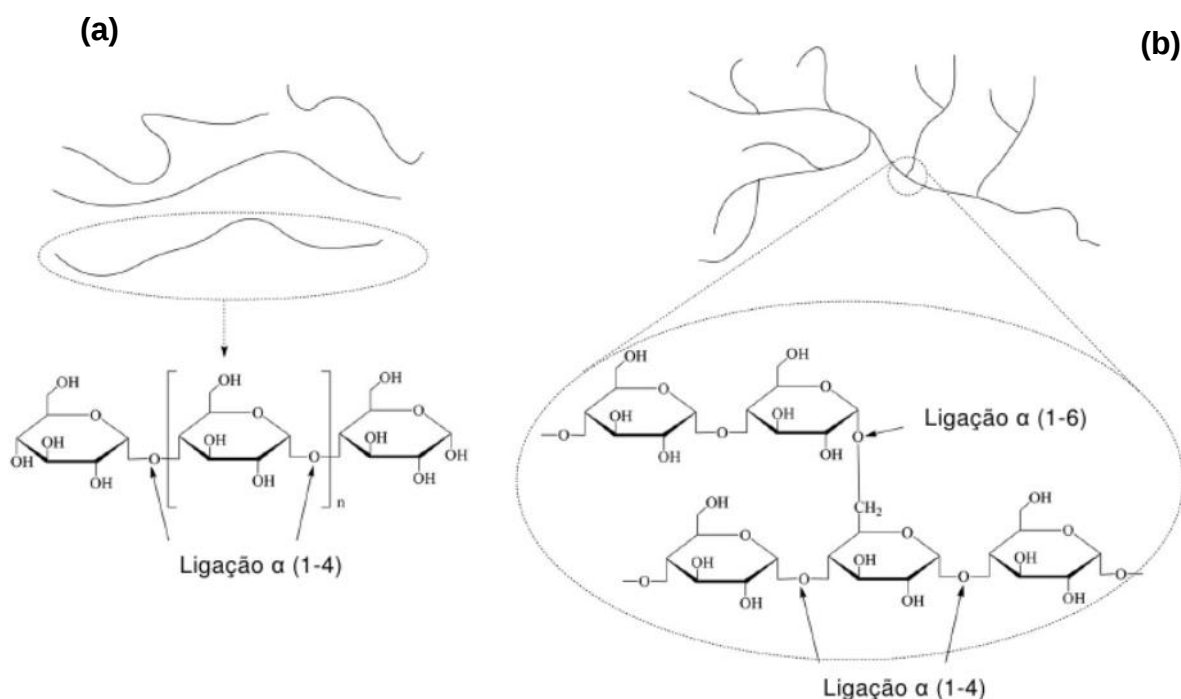


Figura 2 - Estrutura molecular da amilose (a) e da amilopectina (b).
Fonte: Chen *et al.* (2015).

O amido é industrialmente utilizado na área de alimentos para diversos fins, como agente espessante, em molhos, sobremesas, cremes, adoçante em bebidas e

em produtos de confeitaria. Para fins não alimentares é direcionado para indústria papaleira, na produção de adesivos, na indústria de embalagens e têxtil. Além disso, produtos como, polióis, ciclodextrinas, frutose, antibióticos e compostos relacionados, são obtidos a partir de amido (BRUNI, 2016).

Para produção de aerogéis, o amido apresenta características promissoras por ser um gelificante de grau alimentício de baixo custo e biodegradável, que pode formar uma estrutura de rede de gel integrada na ausência de reticulantes (UBEYITOGULLARI; CIFTCI, 2017). Além disso, o amido possui a capacidade de interagir quimicamente com muitos outros polímeros sintéticos e/ou naturais, podendo obter-se aerogéis com características específicas desejáveis. Essas características tornam essa matriz particularmente atraente para usos na indústria alimentícia (ZHAO *et al.*, 2018).

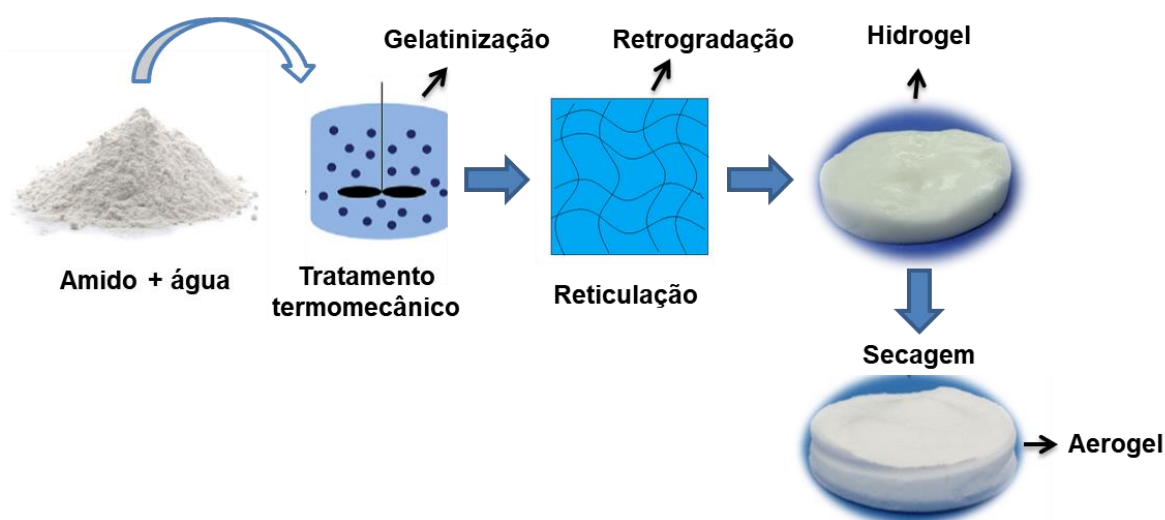


Figura 3- Esquema das etapas da produção de aerogéis de amido.
Fonte: A autora, 2023.

A formação de aerogéis de amido requer basicamente as seguintes etapas: gelatinização do amido, reticulação e secagem do gel (Figura 3). A gelatinização é observada após a dissolução do amido por aquecimento, levando à lixiviação das moléculas de amilose. Nessa etapa, ocorrem alterações físicas irreversíveis e destruição da estrutura granular do amido. A reticulação do gel é formada no processo de retrogradação do amido, em que a solução é resfriada reorganizando as moléculas e, ainda, pela parcial recristalização da estrutura do polissacarídeo (ZHANG *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2018; ZHU, 2019).

As diferentes microestruturas dos aerogéis, relatadas ao longo dos anos, podem ser atribuídas a uma série de fatores, incluindo o tipo de amido, teor de amilose e amilopectina, concentração do amido, condições de gelatinização e retrogradação, e condições de secagem (GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.*, 2012; GARCÍA-GONZÁLEZ; SMIRNOVA, 2013; UBERYITOGULLARI; CIFTCI, 2016). A amilose contribui para formação de um aerogel mesoporoso, enquanto a amilopectina exerce certo controle na ordem estrutural local do material. O teor de amilose influencia também na formação estrutural do gel, pois quanto maior a concentração de amilose, mais rápida será a taxa de retrogradação (MEHLING *et al.*, 2009; WHITE *et al.*, 2008). Concentrações de amido muito baixas (abaixo de 7% p/v) podem não produzir aerogéis estáveis, enquanto a alta concentração (acima de 15% em peso p/v) pode dificultar a processabilidade devido a uma viscosidade muito alta (GARCÍA-GONZÁLEZ; SMIRNOVA, 2013).

Entre os fatores que interferem na ampliação da utilização dos aerogéis estão o custo, disponibilidade das matérias-primas, e o grande interesse por uma produção que diminua o impacto ambiental (SMIRNOVA; GURIKOV, 2018), necessitando mais estudos voltados para essas abordagens. Algumas alternativas podem ser utilizadas para minimizar o impacto ambiental e reduzir os custos do processo de produção de aerogéis como: utilização de matérias-primas renováveis, como o amido, reciclagem de etanol e solventes utilizados no processo de secagem (GANESAN *et al.*, 2018; MARCO; REVERCHON, 2019; ZHU, 2019).

Ao longo dos anos diversos tipos de amidos foram utilizados para produzir aerogéis, como amido de trigo (GLENN; IRVING, 1995; UBEYITOGULLARI; CIFTCI, 2016a; UBEYITOGULLARI *et al.*, 2018), milho (FONSECA *et al.*, 2021; GARCIA-GONZALEZ *et al.*, 2012a; GARCIA-GONZALEZ *et al.*, 2012b; GARCIA-GONZALEZ; SMIRNOVA, 2013; AGO *et al.*, 2016), batata (DRUEL *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2018), entre outros.

4.1.3.2 Amido de trigo

O trigo (*Triticum aestivum*, *Triticum durum*, *Triticale* sp) é um dos grãos mais importantes, e seus derivados são alimentos básicos em todo o mundo devido ao cultivo extensivo e ao alto rendimento do trigo (WANG *et al.*, 2023). O amido é o componente majoritário tanto no grão quanto na farinha de trigo, responsável pela principal reserva energética na planta. No grão de trigo, o amido representa de 64 a

74% do endosperma (Figura 4) (LI *et al.*, 2016) composto por aproximadamente 25% de amilose e 75% de amilopectina. A amilose tem uma estrutura linear composta por um grande número de unidades de d-glicose ligadas por ligações glicosídicas α -1,4, enquanto a amilopectina contém unidades ligadas por ligações glicosídicas α -1,4 e 1,6 (Ning *et al.*, 2020).

Sendo o amido, o um importante macronutriente alimentar, cujas propriedades determinam em grande parte a qualidade dos alimentos à base de trigo, este poderia também ser uma ótima fonte de para a produção de aerogéis com propriedades interessantes para aplicações alimentícias (UBEYITOGULLARI; CIFTCI, 2016; WANG *et al.*, 2023).

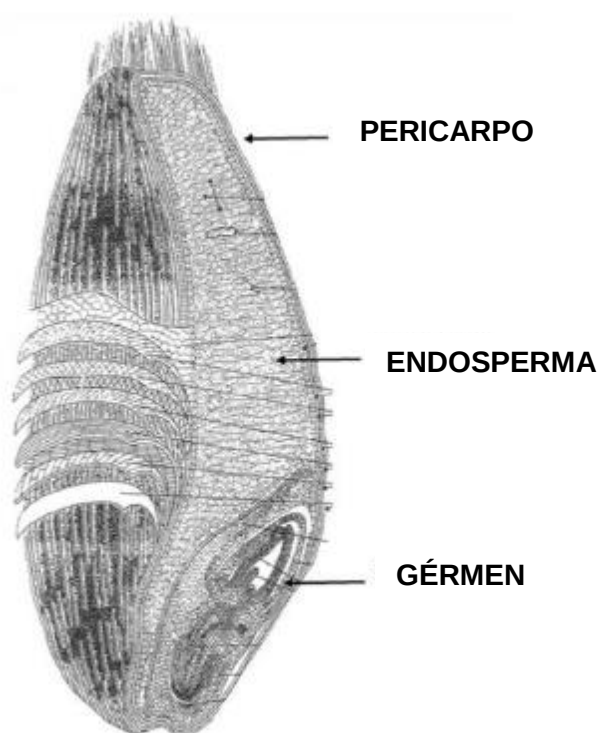


Figura 4 - Corte longitudinal do grão de trigo.

Fonte: Hoseneey (1991).

Existem alguns relatos da utilização de trigo e seus derivados para produção de aerogéis. Os primeiros aerogéis de amido de trigo foram relatados por Glen; Irving (1995) onde apenas uma concentração de amido (8%) foi investigada, nesse estudo os aerogéis foram chamados de espuma microcelular à base de amido. Mais

tarde novos estudos foram relatados, como Liu *et al.* (2016) que usaram sílica derivada da casca de trigo para a preparação de aerogel, com processo de secagem à pressão ambiente. Ubeyitogullari *et al.* (2018) e Ubeyitogullari; Ciftci (2016a) avaliaram as características e digestibilidade *in vitro* de aerogéis nanoporosos produzidos a partir de amido de trigo, usando o método de secagem por CO₂ supercrítico.

Aerogéis de amido de trigo poderão fornecer muitas oportunidades para aplicações em alimentos e proteção e entrega de bioativos (UBEYITOGULLARI; CIFTCI, 2016). Embora aerogéis de amido de trigo tenham sido produzidos nos últimos anos, a produção e o número de aerogéis de grau alimentício ainda é muito limitada, além disso, aerogéis obtidos a partir de amido de trigo germinado, até onde se sabe, ainda não tinham sido relatados.

4.1.3.3 Amido de trigo germinado

A germinação do trigo ocorre quando há fortes chuvas durante a fase pré-colheita, ativando a enzima α -amilase que degrada o amido (BARANZELLI *et al.*, 2018). A redução das reservas acumuladas para a geração de uma nova planta, ou seja, reservas como amido e proteínas principalmente, são hidrolisados em moléculas menores pelo ataque de enzimas tornando a farinha obtida desses grãos sem utilidade para alguns fins industriais. Durante a germinação e o crescimento da semente o embrião produz e secreta hormônios giberelinas para o endosperma que induzem o desenvolvimento de enzimas hidrolíticas (POPINIGIS, 1985). A camada de aleurona é a sede da síntese de importantes enzimas que participam na degradação das reservas que se encontram no endosperma (MEREDITH; POMERANZ, 1985).

As mudanças que ocorrem durante a germinação são causadas por várias enzimas presentes na semente seca que são ativadas pelo contato com a água. As enzimas hidrolíticas predominam durante os primeiros estágios do processo de germinação. Estas incluem enzimas que degradam carboidratos, como amilases, endo- β -glucanase, dextrinase limite, proteases e lipases. Dentre as enzimas que hidrolisam carboidratos, a α -amilase é a principal enzima que hidrolisa amido (OLAERTS; COURTIN, 2018)

O trigo germinado antes da colheita tem como principal consequência à perda quantitativa de rendimento e a deterioração da qualidade tecnológica da farinha

(KRINGEL *et al.*, 2019). Uma das características associadas à germinação estão o enfraquecimento e viscosidade da massa além da piora do manuseio da massa (PAULSEN; AULD, 2004). Com o intuito de encontrar novas aplicações tecnológicas para a utilização de amido de trigo germinado, a produção de aerogéis pode ser uma alternativa, dando um novo destino para um amido pouco explorado.

4.1.3.4 Poli (óxido) de etileno

Uma classe dos polímeros biodegradáveis que vem sendo bastante utilizada na elaboração de embalagens é a dos polímeros sintéticos biodegradáveis como o poli (óxido de etileno). Conhecido pela sigla do inglês PEO (Poly ethylene oxide) é um polímero linear solúvel em água, semicristalino o qual pode ser obtido pela polimerização aniônica do óxido de etileno. O oxigênio do éter permite que este polímero interaja com outras espécies hidrofílicas, como por exemplo, o amido, enquanto a parte do etileno participa de interações hidrofóbicas (BEKIRANOV; BRUINSMA; PINCUS, 1997).

Por ser um polímero anfifílico, solúvel em água, atóxico e biodegradável o PEO tem sido utilizado em blendas, como excipientes em formulações farmacêuticas, médicas e de alimentos. Li *et al.* (2018) produziram fibras ultrafinas de amido de batata/PEO para liberação controlada de ibuprofeno e cetoprofeno. Bruni *et al.* (2018) desenvolveram filmes biocompósitos de amido de trigo modificado com PEO para aplicações como embalagens de alimentos. Silva *et al.* (2018) produziram fibras antimicrobianas de proteínas e PEO para encapsuladas com óleo essencial de gengibre (*Zingiber officinale*), com aplicação *in situ* em queijo Minas Frescal. Várias pesquisas também tem sido voltadas para utilização de PEO no desenvolvimento de hidrogéis e aerogéis (DING *et al.*, 2010; LEE *et al.*, 2015; SNIGDHA *et al.*, 2021), no entanto, pesquisas relacionadas a aplicações em alimentos são muito limitadas.

Nesse sentido, o estudo de blendas de poli (óxido de etileno) e amido torna-se interessante não só pelo fato de ser um novo material, mas também pelo fato de ambos, PEO e amido, serem biodegradáveis. Ademais, aerogéis produzidos a partir de blendas de PEO/amido não causam impactos ecológicos, são biocompatíveis (com possibilidades de aplicações biomédicas), atóxicos e ainda há vantagem pelo fato do amido ser obtido de fontes renováveis, podendo formar uma matriz ideal para servir de veículo para compostos bioativos.

4.2 Aerogel bioativo

Um dos principais tipos de aplicações de aerogéis à base de amido é o aprisionamento e liberação controlada de compostos bioativos, incluindo ingredientes alimentares e medicamentos (GARCÍA-GONZÁLEZ; SMIRNOVA, 2013; UBERYITOGULLARI; CIFTCI, 2016 e 2017; ABHARI *et al.*, 2017; MARCO *et al.*, 2018; MARCO *et al.*, 2019). Estes estudos relatam que o uso de aerogéis como transportadores aprimorou amplamente a biodisponibilidade desses compostos.

Os compostos bioativos são compostos que ocorrem na natureza, podendo ser essenciais e não essenciais, os quais podem ter efeitos benéficos sobre a saúde humana. Entre os compostos bioativos encontram-se aqueles com atividade antioxidante capazes de reduzir o risco de doenças crônicas e podem ser aplicados também em alimentos retardando ou inibindo sua oxidação (BRUNI, 2019). Exemplos de compostos bioativos largamente explorados são carotenóides (licopeno, betacaroteno e luteína), polifenóis (flavonoides e catequinas) e glicosinolatos (sulforafanos).

Os compostos bioativos incorporados nos aerogéis podem ser destinados para diversas aplicações, como na administração de medicamentos ou em embalagens para alimentos. A capacidade de carregamento do aerogel e a taxa de entrega dos compostos podem ser duramente influenciadas pelas características da matriz. Uma maior área superficial, por exemplo, aumenta a capacidade de carregamento dos aerogéis. O tamanho dos poros também é um parâmetro muito importante, pois quanto menor forem os poros maiores serão as forças capilares, o que poderia contribuir para um maior carregamento (MEHLING *et al.*, 2009). De acordo com García-González *et al.*, (2015), o conteúdo de OH do componente da matriz pode formar ligações de hidrogênio com compostos farmacêuticos e nutracêuticos ricos em grupos carbonila e carboxila, aumentando assim a eficiência de carregamento, o que torna o amido promissor para compor a matriz de aerogel para entrega de compostos (UBERYITOGULLARI; CIFTCI, 2017). Além disso, aerogéis porosos à base de amido podem atuar como um modelo de barreira física para evitar a formação de grandes cristais de compostos, aumentando a biodisponibilidade (UBERYITOGULLARI *et al.*, 2019).

Sistemas baseados em aerogéis de amido foram relatados para entrega de vários compostos bioativos como, agentes antibacterianos, anti-inflamatórios,

vitaminas e antioxidantes (ZHENG *et al.*, 2020). Diferentes métodos de incorporação podem ser utilizados, como descrito a seguir e ilustrado na Figura 5.

(a) Os compostos podem ser adicionados à solução de amido e misturados para formar um gel à base de amido carregado;

(b) A adsorção de compostos carregados pode ocorrer durante o processo de troca de solvente (onde a água do gel é substituída pelos compostos em solução de etanol);

(c) O aerogel é imerso na solução carregada de compostos. A solução excessiva é drenada, e o aerogel carregado de compostos é obtido após a secagem;

(d) Impregnação de solvente supercrítico (SSI). Nesse processo, moléculas ativas são dissolvidas em CO₂ e podem entrar em contato com o substrato de aerogel em um nível molecular. O rápido equilíbrio e a penetração de microporos da fase fluida na matriz porosa são aprimorados pelas características peculiares da secagem supercrítica-CO₂, como baixa viscosidade e alta difusividade (ZHENG *et al.*, 2020).

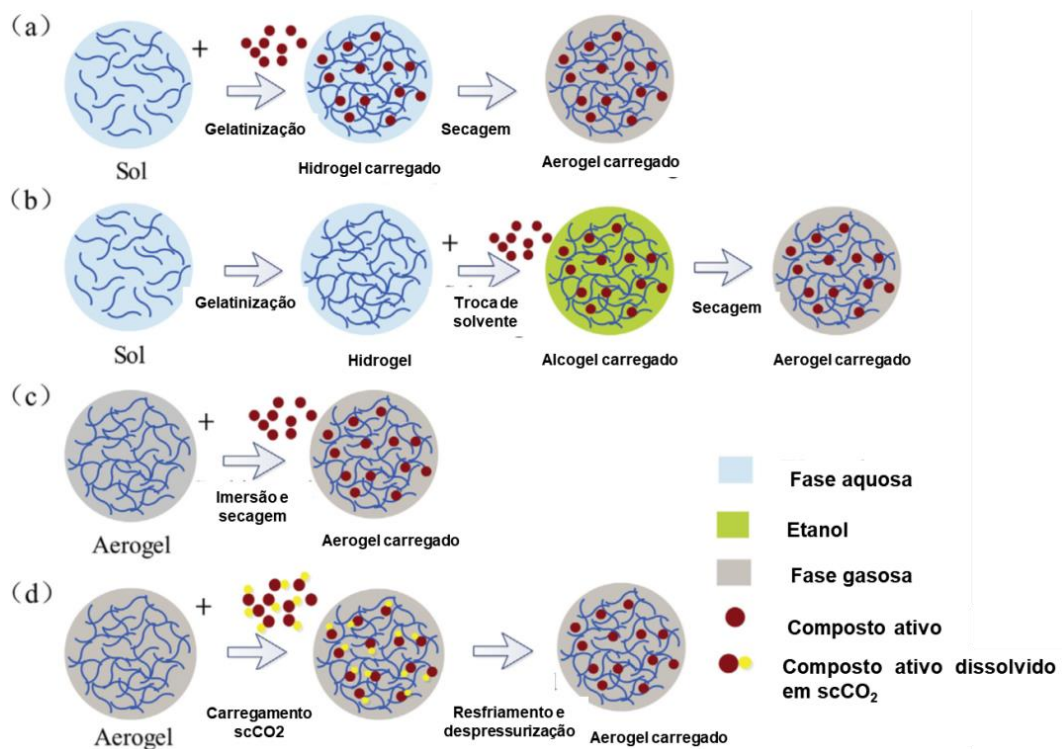


Figura 5- Abordagens de incorporação de compostos em uma matriz de aerogel à base de amido.

Fonte: Adaptado de Zheng *et al.* (2020).

Aerogéis bioativos podem ser produzidos a partir de uma diversidade de extratos fenólicos. Esses compostos são provenientes de produtos de origem vegetal ou animal e, ainda, de resíduos da indústria alimentícia, como extratos de resíduos do processamento de uvas.

4.2.1 Compostos bioativos extraídos a partir de resíduos da indústria vinícola

A uva (*Vitis* spp.) é uma das frutas mais valorizadas no mundo, com uma produção mundial anual de mais de 73,3 milhões de toneladas (SUN *et al.*, 2020; UNUSAN, 2020). É uma fruta rica em carboidratos, ácidos orgânicos, vitaminas e minerais, e se destaca pelo alto conteúdo de polifenóis (VAUZOUR *et al.*, 2010). Estes compostos são predominantemente distribuídos na casca, sementes, caules e folhas de uvas os polifenóis, como os flavonóis (quercetina, kaempferol, mirricetina), os flavanóis (catequinas, epicatequinas), as antocianinas (malvidina 3-O-glucósido, peonidina 3-O-glucósido, petunidina 3-O-glucósido) e os estilbenos (resveratrol) (XIA *et al.*, 2010).

Tais compostos podem ser denominados compostos bioativos devido aos seus efeitos benéficos sobre a saúde humana, podendo apresentar efeito anti-inflamatório (MANCA *et al.*, 2016; RODRÍGUEZ-MORGADO *et al.*, 2015), antimicrobiano (OLIVEIRA *et al.*, 2013), antioxidante (LACHMAN *et al.*, 2013), entre outros. Assim, o isolamento eficiente dos compostos da uva e seus produtos vêm atraindo atenção na última década. Esses compostos podem ser recuperados dos resíduos usando métodos de extração adequados. Condições operacionais da extração, como o tipo de solvente, a duração e temperatura do processo determinam o desempenho e a qualidade dos compostos obtidos (PINTÁC *et al.*, 2018).

As uvas podem ser consumidas *in natura* ou utilizadas para obtenção de diversos produtos, como vinho, suco, geleias, vinagre, óleo de semente de uva, uvas passas, entre outros (BERES *et al.*, 2017). De toda a produção mundial de uvas, 80% é destinada para a produção de vinhos e no processo de vinificação. A produção de vinho é uma das mais relevantes atividades agroindustriais do mundo. Países da Europa como França, Itália, Grécia, Espanha e Portugal são responsáveis por mais de 60% da produção mundial de vinho. No Brasil, em 2017 foram produzidos 303,46 milhões de litros, no estado do Rio Grande do Sul (IBRAVIN, 2018). Os resíduos da vinificação constituem uma interessante fonte de antioxidantes naturais, especialmente compostos fenólicos. Dentre os vinhos, o

vinho tinto possui maior conteúdo de substâncias antioxidantes liberadas da casca e sementes da uva (principalmente polifenóis) (FERNÁNDEZ-MAR, 2012).

Durante a vinificação, apenas uma pequena parte dos fitoquímicos é transferida da uva para o vinho, enquanto grandes quantidades permanecem no bagaço. O bagaço de uva, principal subproduto da vinícola, consiste nos resíduos de sementes, cascas e caules, os quais permanecem após o processo de prensagem da uva, caracterizados por um conteúdo expressivo de compostos fenólicos (JARA-PALACIOS *et al.*, 2015; OTERO-PAREJA *et al.*, 2015). Esse bagaço é utilizado como ração animal, fertilizante orgânico e matéria-prima para obtenção de etanol em destilarias, ou comumente descartado sem tratamento adequado, o que leva a problemas de impacto ambiental. Assim, nos últimos anos, tem havido um interesse crescente na exploração de resíduos vinícolas como fonte econômica e eficaz de compostos de alto valor, os quais podem ser extraídos e destinados às indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica (JARA-PALACIOS *et al.*, 2015; PINTAC *et al.*, 2018).

Os principais compostos bioativos encontrados no bagaço de uva são polifenóis, antocianinas, resveratrol, flavonóis, catequinas e proantocianidinas (ZHU *et al.*, 2015). Os compostos fenólicos são definidos como o maior grupo de antioxidantes naturais e estão largamente distribuídos nos alimentos vegetais, sendo metabólitos secundários destes e considerados fundamentais para o desenvolvimento adequado da planta e a defesa contra injúrias ambientais e processos infecciosos (ABDRABBA; HUSSEIN, 2015). Os flavonoides de maior relevância nas uvas e seus derivados são as antocianinas, as quais constituem a maior parte dos compostos fenólicos presentes, e encontram-se largamente distribuídos na natureza (MUÑOZ-ESPADA *et al.*, 2004).

Vários estudos referentes à utilização de resíduos da indústria vinícola para extração de compostos vêm sendo relatados para diversas finalidades (SELANI *et al.*, 2011; CORRÊA *et al.*, 2017; SERRANO-LEÓN *et al.*, 2018; PINTAC *et al.*, 2018; SETTE *et al.*, 2020). Nos últimos anos, novas tecnologias de embalagens foram desenvolvidas para aprimorar a conservação, qualidade e segurança dos alimentos. A incorporação desses compostos em matrizes poliméricas para o desenvolvimento de embalagens ativas antioxidantes para alimentos vem ganhando destaque. Esse tipo de embalagem pode ser empregado para múltiplas funções em alimentos, com o objetivo de ampliar preservação pela interação dos compostos com o produto,

retardando as reações de degradação oxidativa, como inibição de radicais livres e complexação de metais (SOUZA *et al.*, 2014).

5 **Capítulo 1** – Aerogéis fisicamente reticulados à base de amido de trigo germinado e não germinado e PEO para aplicação como absorvedores de água para embalagens de alimentos.

- Artigo publicado na revista *Internacional Journal of Biological Macromolecules*
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.123>

5.1 **Introdução**

Globalmente, surgiu uma tendência para o uso de produtos biodegradáveis e tecnologias verdes em diversos setores. A indústria de alimentos, que busca sustentabilidade e economia de recursos, tenta tirar o máximo proveito das matérias-primas descartadas para o desenvolvimento de novos produtos. O setor de alimentos é um dos principais reutilizadores de produtos para o desenvolvimento de novas embalagens. Um exemplo apropriado desses produtos são os aerogéis à base de polissacarídeos, que são usados como super absorvedores de umidade nas embalagens de alimentos (OLIVEIRA *et al.*, 2019a; OLIVEIRA *et al.*, 2019b; WANG *et al.*, 2019).

Aerogéis são materiais com baixa densidade, alta área superficial e estrutura porosa. Essas características os tornam candidatos promissores para aplicações nas indústrias farmacêutica e alimentícia, podendo ser utilizados como absorvedores de umidade ou para incorporação em compostos bioativos, adicionados direta ou indiretamente às embalagens, que podem interagir ainda mais com os alimentos e ampliar sua vida útil (OLIVEIRA *et al.*, 2019a; GARCÍA-GONZÁLEZ; ALNAIEF; SMIRNOVA, 2011; UBEYITOGULLARI *et al.*, 2018).

Polímeros, como amido, são facilmente usados para produzir aerogéis por serem naturais, biodegradáveis, biocompatíveis e econômicos. Além disso, os grupos hidroxila no amido pela hidrofiliabilidade aumentam sua capacidade de absorção de água, permitindo que os materiais desenvolvidos a partir desse polímero sejam utilizados como absorvedores de água em embalagens de alimentos (BIDUSKI *et al.*, 2018; GANESAN *et al.*, 2018). Aerogéis produzidos à base de amido, como amido de milho/alginato de cálcio, nanofibrilas de celulose contendo milho ceroso/lignina, glucomanano konjac/amido de batata/gelatina/palha de trigo, e amido/k-carragenina, foram produzidos usando diferentes materiais para alcançar as

propriedades desejadas (FRANCO *et al.*, 2020; AGO; FERRER; ROJAS, 2016; WANG *et al.*, 2018; ZAMORA-SEQUEIRA *et al.*, 2018). Ainda, aerogéis usando polímeros sintéticos, como poli (álcool vinílico) (SIMÓN-HERRERO *et al.*, 2019), poliamida (TEO; GU; JANA, 2018), e poli (óxido de etileno) (EL-NAGGAR *et al.*, 2017), também foram desenvolvidos. Visando produzir materiais biodegradáveis usando precursores renováveis e materiais de baixo custo, aerogéis feitos de amidos de trigo germinado e não germinados foram fisicamente reticulados usando uma tecnologia verde, isto é, ciclos de congelamento/descongelamento. Além disso, esses aerogéis foram adicionalmente incorporados com um polímero biodegradável sintético, poli (óxido de etileno), para fins comparativos.

O trigo e seus derivados foram estudados anteriormente para a produção de aerogéis. Liu *et al.* (2016) utilizaram sílica derivada da casca de trigo para a preparação de aerogel, com secagem à pressão ambiente. Ubeyitogullari *et al.* (2018) e Ubeyitogullari; Ciftci (2016) avaliaram as características e digestibilidade *in vitro* de aerogéis nanoporosos produzidos a partir de amido, usando o método de secagem por CO₂ supercrítico. No entanto, não há estudos relatando a produção de aerogéis a partir de amido de trigo germinado. A germinação do trigo ocorre quando há fortes chuvas durante a fase pré-colheita, que ativa a enzima α -amilase e degrada ainda mais o amido e torna a farinha sem utilidade para fins industriais (BARANZELLI *et al.*, 2018).

O processo de produção de aerogéis à base de amido requer várias etapas, como gelatinização e retrogradação do amido, reticulação química ou física (para formar uma rede tridimensional), troca de solventes (se necessário) e secagem (GARCÍA-GONZÁLEZ; ALNAIEF; SMIRNOVA, 2011; UBEYITOGULLARI *et al.*, 2011; UBEYITOGULLARI; CIFTCI, 2016; ZHU, 2019). Na produção de aerogéis quimicamente reticulados, um agente de reticulação liga covalentemente as cadeias poliméricas. No entanto, para a produção de aerogéis fisicamente reticulados, as forças associativas criam reticulação não covalente. Essas interações podem ser ligações de hidrogênio, associação hidrofóbica ou complexação iônica (HOFFMAN, 2012). A reticulação física de um aerogel pode ser alcançada por ciclos sucessivos de congelamento e descongelamento, e inclui a formação de microcristais na estrutura do polímero. Além disso, esse processo possui muitas vantagens, como facilidade de produção e não toxicidade (CHANG; ZHANG, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2019a).

Neste estudo, objetivou-se produzir aerogéis a partir de polímeros de ocorrência natural, com e sem a adição do polímero sintético, poli (óxido de etileno), e comparar as propriedades dos aerogéis resultantes.

5.2 Material e métodos

5.2.1 Material

Grãos de trigo da cultivar BRS Marcante (*Triticum aestivum* L.) com brotação pré-colheita no campo e grãos não germinados do mesmo lote foram fornecidos pela Embrapa Trigo. O amido foi isolado como descrito anteriormente por Baranzelli *et al.* (2019). O amido de trigo germinado (Falling Number: 168s) e não germinado exibiram teor de amilose de 30,2 e 29,5% (p/p, base seca), respectivamente, o que foi determinado em estudo anterior do nosso grupo de pesquisa (PORTO *et al.*, 2019). O poli (óxido de etileno) (PEO, CAS 25322-68-3) foi adquirido da Sigma-Aldrich. Todos os reagentes utilizados neste estudo foram de grau analítico.

5.2.2 Síntese dos aerogéis

Amido (5 g) obtido a partir de trigo germinado e não germinado foi suspenso em água destilada (50 mL) para atingir uma concentração de 10% (p/v). Posteriormente, a suspensão foi aquecida a 90 °C em banho termostático (Fisatom 550, Brasil) por 15 min, para gelatinizar o amido. Posteriormente, para a produção dos aerogéis de amido e PEO, uma solução de 6% de PEO (0,6 g de PEO/ 10mL de água destilada) foi adicionada à solução misturada no banho termostático por 15 min e homogeneizada usando o Ultra-Turrax (IKA®, T18B, Werke, Alemanha) a 11.000 rpm por 1 min. A solução foi vertida nos recipientes de 20 mm × 10 mm (diâmetro × altura) e congelada por 24 h a -18 °C. A reticulação física foi realizada utilizando cinco ciclos de congelamento (-18 °C) e descongelamento ($\pm$ 25 °C), conforme descrito anteriormente por Oliveira *et al.* (2019). Após a reticulação, os aerogéis foram liofilizados (Liotop K108, Brasil) usando uma temperatura do condensador de -100 °C e pressão 100 μ Hg. Finalmente, os aerogéis foram deixados inalterados por 24 h e foram armazenados em temperatura ambiente até uso posterior. Os aerogéis foram nomeados da seguinte forma: PEO, aerogel feito apenas com poli (óxido de etileno); ATG: aerogel feito apenas com amido de trigo germinado; ATNG: aerogel feito apenas com amido de trigo não germinado; ATG/ PEO: aerogel feito com amido

de trigo germinado e PEO; e ATNG/ PEO: aerogel produzido com amido de trigo não germinado e PEO.

5.2.3 Estabilidade térmica

A estabilidade térmica dos aerogéis e dos compostos puros (amido de trigo germinado e não germinado e PEO) foi avaliada usando um analisador termogravimétrico (TGA, TA-60WS, Shimadzu, Kyoto, Japão). As amostras (aproximadamente 5 mg) foram aquecidas em cápsulas de platina na faixa de 30 a 600 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ e fluxo de nitrogênio de 50 mL·min⁻¹. Uma cápsula de platina vazia foi usada como referência.

5.2.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

O perfil de absorção no FT-IR dos aerogéis e dos compostos puros (amido de trigo germinado e não germinado e PEO) foi investigado utilizando espectrômetro infravermelho (FTIR - ATR) (IRPrestige21, Shimadzu, Japão). A faixa de comprimento de onda avaliada foi de 4000 a 500 cm⁻¹ e a razão espectral correspondente de 4 cm⁻¹. Os sinais foram processados usando o software GRAMS (Galactic Industries Corp., Salem, NH, EUA).

5.2.5 Difração de raios X

Os difratogramas dos aerogéis e dos compostos puros foram obtidos em um difratômetro de raios X (XRD-6000, Shimadzu, Brasil). A região de varredura utilizada foi entre 10° e 45°, com uma tensão de 30 kV, uma corrente de 30 mA e uma velocidade de varredura de 1°·min⁻¹. A cristalinidade relativa (CR) foi calculada usando a Equação 1, em que “Ac” é a área dos sinais cristalinos e “Aa” é a área do sinal amorfo no difratograma de raios X. Para o cálculo da CR, dos amidos e aerogéis de amido, foi considerado o intervalo de 10 a 30°.

$$RC(\%) = \frac{A_C}{A_C + A_a} \times 100 \quad (1)$$

5.2.6 Morfologia dos aerogéis

A morfologia foi analisada de acordo com Oliveira *et al.* (2019), usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV, Jeol, JSM-6610LV, EUA). As amostras

de aerogel congeladas em nitrogênio líquido foram fraturadas imediatamente. Em seguida, uma fina camada de ouro foi pulverizada em sua superfície. A voltagem de aceleração foi de 15 kV e ampliação de 50 X.

5.2.7 Propriedades de absorção de água dos aerogéis

A capacidade de absorção de água dos aerogéis foi avaliada pela pesagem das amostras antes e após imersão em água por cerca de 24 h. A taxa de absorção foi então avaliada monitorando o ganho em peso das diferentes amostras após imersão dos aerogéis em água destilada em diferentes intervalos de tempo (0, 30, 60, 120, 180, 240 e 300 min), seguindo o método descrito por Demitri *et al.* (2013) com algumas modificações.

A capacidade de absorção de água foi determinada gravimetricamente de acordo com a Equação 2.

$$CAA(\%) = \frac{\text{Peso}_{\text{intumescido}} - \text{Peso}_{\text{seco}}}{\text{Peso}_{\text{seco}}} \times 100 \quad (2)$$

5.2.8 Análise do perfil de textura dos aerogéis

O perfil de textura (TPA) dos aerogéis foi determinado usando um Analisador de Textura (TA.XTplus, StableMicro Systems, UK) como descrito por Biduski *et al.* (2018). Dois ciclos de compressão foram aplicados e as amostras foram comprimidas a 50% da sua altura inicial a $5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ por uma sonda cilíndrica com 36 mm de diâmetro. Os parâmetros avaliados foram dureza, elasticidade e coesão.

5.2.9 Análise estatística

Os resultados, com exceção da TGA, FT-IR, DRX e MEV, foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias foram comparadas pelo teste de Tukey com nível de significância de 5%.

6. Resultados e discussão

6.1 Estabilidade térmica

A análise dos parâmetros termogravimétricos (TGA) e das primeiras derivadas dos aerogéis (Figura 6a eb, e Tabela 1) foi realizada para investigar a degradação térmica dos aerogéis e seus constituintes. Esta análise foi importante para avaliar a degradação dos referidos materiais a altas temperaturas, especialmente se esses materiais forem utilizados para processos que requerem altas temperaturas, como no desenvolvimento de embalagens de alimentos termoformadas.

A degradação térmica dos componentes puros (ATG, ATNG e PEO) ocorreu em um único estágio de degradação, enquanto os aerogéis de amido e PEO apresentaram dois estágios. A degradação do amido de trigo germinado e não germinado ocorreu entre 299,9 °C e 322,7 °C, respectivamente, com decomposição observada a 309 °C (Figura 6a e Tabela 1), muito semelhante à degradação observada anteriormente para as cadeias poliméricas de amido (FONSECA *et al.*, 2019a, 2019b). O termograma do PEO mostrou que a degradação ocorreu entre 385,6 °C e 419,2 °C, com perda de peso de 94,3% e a decomposição ocorreu a 405,6 °C (Figura 6a e Tabela 1). Em estudos anteriores, foi demonstrado que o PEO é estável até a temperatura 340-350 °C (GONDALIYA *et al.*, 2011; SILVA *et al.*, 2018). No presente estudo, o PEO começou a se decompor a 385,0 °C e a decomposição terminou em 419,2 °C. (Figura 6a e Tabela 1).

A temperatura inicial (T_i) é a temperatura na qual começa uma variação de massa e em que o início da variação de massa é registrado (ASTM E2550-11, 2011). A temperatura inicial (T_i) e final (T_f) de degradação dos aerogéis foi semelhante aos seus constituintes puros. (Figura 6a, 6b e Tabela 1). Ubeyitogullar e Ciftci (2016) também relataram que o amido de trigo e os aerogéis apresentam estabilidade térmica semelhante, usando a análise termogravimétrica (TGA). Qualquer diminuição na estabilidade térmica dos aerogéis poderia ser atribuída a uma estrutura mais aberta e à presença de poros, resultando em uma penetração de calor mais eficiente (ZHU, 2019). A amilose é o componente linear que fornece uma propriedade amorfa aos aerogéis à base de amido e, portanto, poderia contribuir para a mesoporosidade do aerogel. Altas temperaturas de gelatinização estimulam a lixiviação de amilose derivada de grânulos de amido, que indiretamente ajudam a

aumentar a cristalinidade, rigidez e densidade dos aerogéis à base de amido (EL-NAGGAR *et al.*, 2020).

No entanto, aumento na T_i poderia indicar que a reticulação dos aerogéis aumenta a resistência do material a altas temperaturas. O que poderia justificar o aumento nas temperaturas iniciais e finais de degradação dos aerogéis de amido com adição de PEO (Figura 6b e Tabela 1).

Os picos de decomposição registrados em 319,0 °C e 317,0 °C para nos termogramas dos aerogéis ATG/PEO e ATNG/PEO, respectivamente foram relacionados à degradação do amido. No entanto, o pico registrado a 406,7 °C em ambos os termogramas pode ser relacionada à degradação da PEO (Figura 6b e Tabela 1). A presença desses dois picos nos termogramas dos aerogéis com PEO indica que houve uma interação entre os dois polímeros (amido e PEO), o que provavelmente foi promovido pela reticulação física que ocorreu nos aerogéis. Em resumo, os aerogéis foram estáveis a uma alta temperatura de até 300 °C, indicando que as embalagens produzidas usando esses materiais poderiam estar sujeitas a altas temperaturas e poderiam ser usadas, por exemplo, em fornos convencionais e de micro-ondas.

Tabela 1- Análise termogravimétrica (TGA) (a) e sua primeira derivada (DTG) (b) dos aerogéis e seus constituintes.

Tratamentos	TGA				DTG	
	T_{di} (°C)	T_{df} (°C)	Perda de Massa (%)	Residual (%)	T_{d1}	T_{d2}
Constituintes dos aerogéis						
Poly (óxido de etileno)	385,6	419,2	943	5,7	405,6	
Amido de trigo germinado	299,9	317,0	57,3	42,7	309,9	
Amido de trigo não germinado	300,0	322,7	63,0	37,0	309,6	
Aerogéis						
Poly (óxido de etileno)	382,1	416,3	85,7	14,3	401,7	
Amido de trigo germinado	299,2	319,3	62,9	37,1	311,1	
Amido de trigo não germinado	300,1	323,9	56,3		308,6	
	306,2	398,3	52,0			
Amido de trigo germinado/PEO	326,7	416,7	10,4	37,6	319,0	406,7
	300,4	396,1	53,9			
Amido de trigo não germinado/PEO	327,7	416,3	9,37	36,7	317,0	406,7

*PEO: Poly (óxido de etileno). T_{di} =temperatura de decomposição inicial; T_{df} =Temperatura de decomposição final; T_{d1} =Temperatura de decomposição 1; T_{d2} =Temperatura de decomposição 2

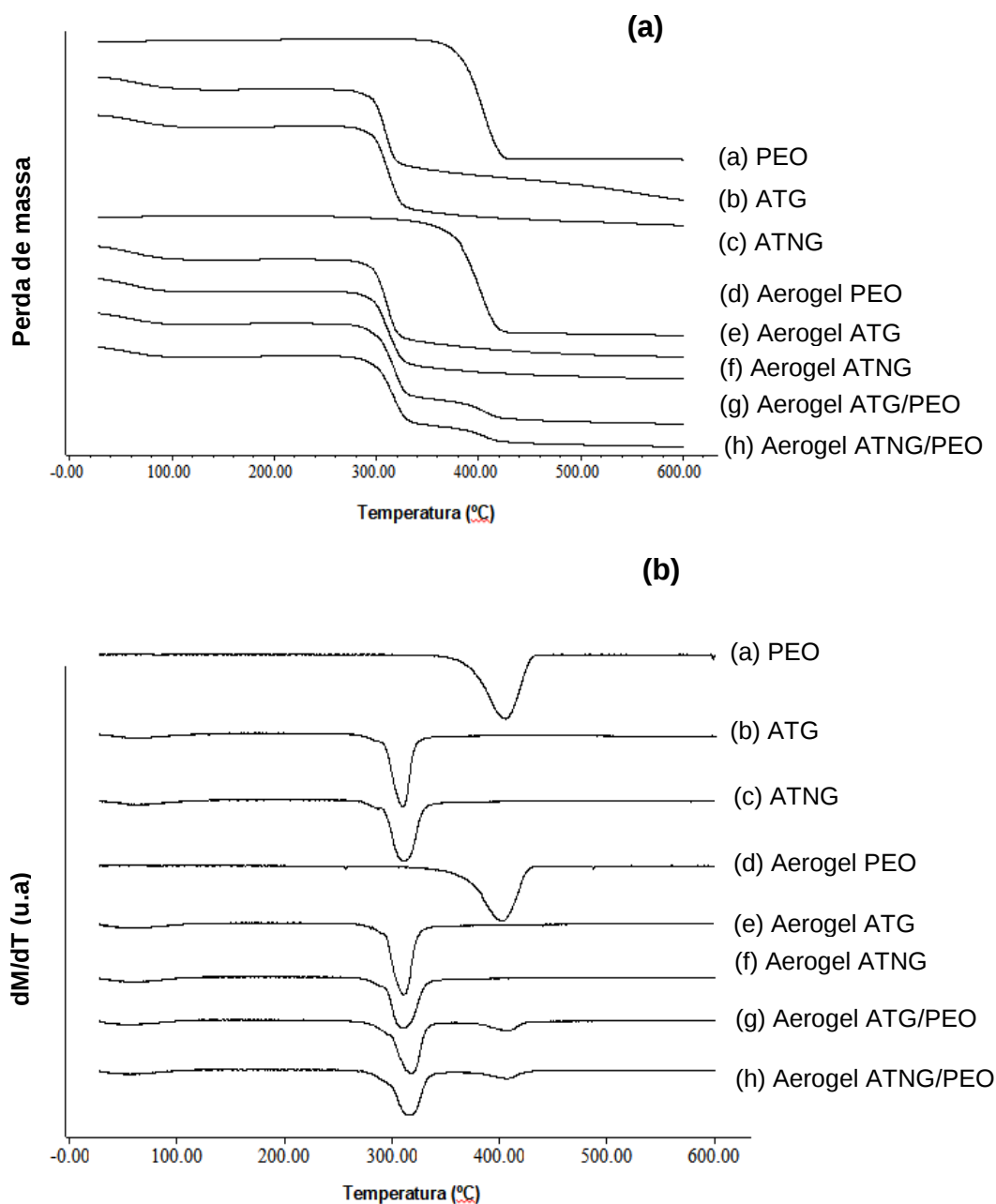


Figura 6 - (a) Análise termogravimétrica (TGA) e (b) as primeiras derivadas (DTG) do aerogel e seus constituintes. PEO: poli (óxido de etileno); ATG: amido de trigo germinado; ATNG: amido de trigo não germinado; ATG/PEO: amido de trigo germinado e PEO; ATNG/PEO: amido de trigo não germinado e PEO.

6.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As interações químicas entre os constituintes dos aerogéis foram avaliadas usando a espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada (ATR-FT-IR) (Figura 7). As bandas a 1090 cm^{-1} e 951 cm^{-1} do espectro de PEO puro correspondem ao alongamento da ligação C-O da

cadeia éter e a banda a 2874 cm^{-1} foi atribuída ao alongamento $-\text{CH}_2$ (Figura 7a) (GONDALIYA *et al.*, 2011; SILVA *et al.*, 2018).

Bandas características de amido de trigo foram observadas nos espectros de ATNG (Figura 7a). A banda em aproximadamente 1000 cm^{-1} dos aerogéis ATNG e ATG foi atribuída à vibração da deformação de C–O–H. As absorvâncias em 1080 cm^{-1} e 1153 cm^{-1} foram atribuídas ao acoplamento de alongamento e flexão das ligações C–O, C–C, and O–H e o alongamento assimétrico da ligação glicosídica C–O–C (WANG *et al.*, 2014). No entanto, as bandas de $1221\text{--}1731\text{ cm}^{-1}$, observadas nos espectros do ATNG, não foram observadas nos espectros do ATG. Isso ocorre porque durante a germinação, as enzimas hidrolisantes são ativadas, o que pode causar a fragmentação das moléculas de amido (WANG *et al.*, 2019b).

Nos espectros ATR-FT-IR dos aerogéis (Figura 7b) bandas características de PEO foram observadas. Os espectros de aerogel ATG/PEO e ATNG/PEO exibiram uma mudança na faixa de 2874 cm^{-1} para 2885 cm^{-1} (Figura 7b), sugerindo que ocorreu uma interação química entre PEO e amido. As bandas observadas em 1003 cm^{-1} e 1012 cm^{-1} correspondentes a ATG e ATNG (Figura 7a), respectivamente, mudaram para 997 cm^{-1} no espectro dos aerogéis. Este resultado sugere que a reticulação física leva a alterações na estrutura química dos componentes. Todas as bandas observadas nos espectros dos aerogéis corresponderam aos seus constituintes, confirmando ainda mais as interações entre elas. Embora os aerogéis exibissem suas bandas constituintes, algumas bandas características não foram encontradas, o que pode ser atribuído ao processo de gelatinização. Sabe-se que o espectro de ATR-FT-IR é sensível a alterações na ordem molecular de amido de curto alcance, especialmente na faixa de $1200\text{ a }800\text{ cm}^{-1}$, onde vibrações de flexão de C–H–O e vibrações de alongamento C–C e C–O são observadas (WANG *et al.*, 2014; UBEYITOGULLARI *et al.*, 2018).

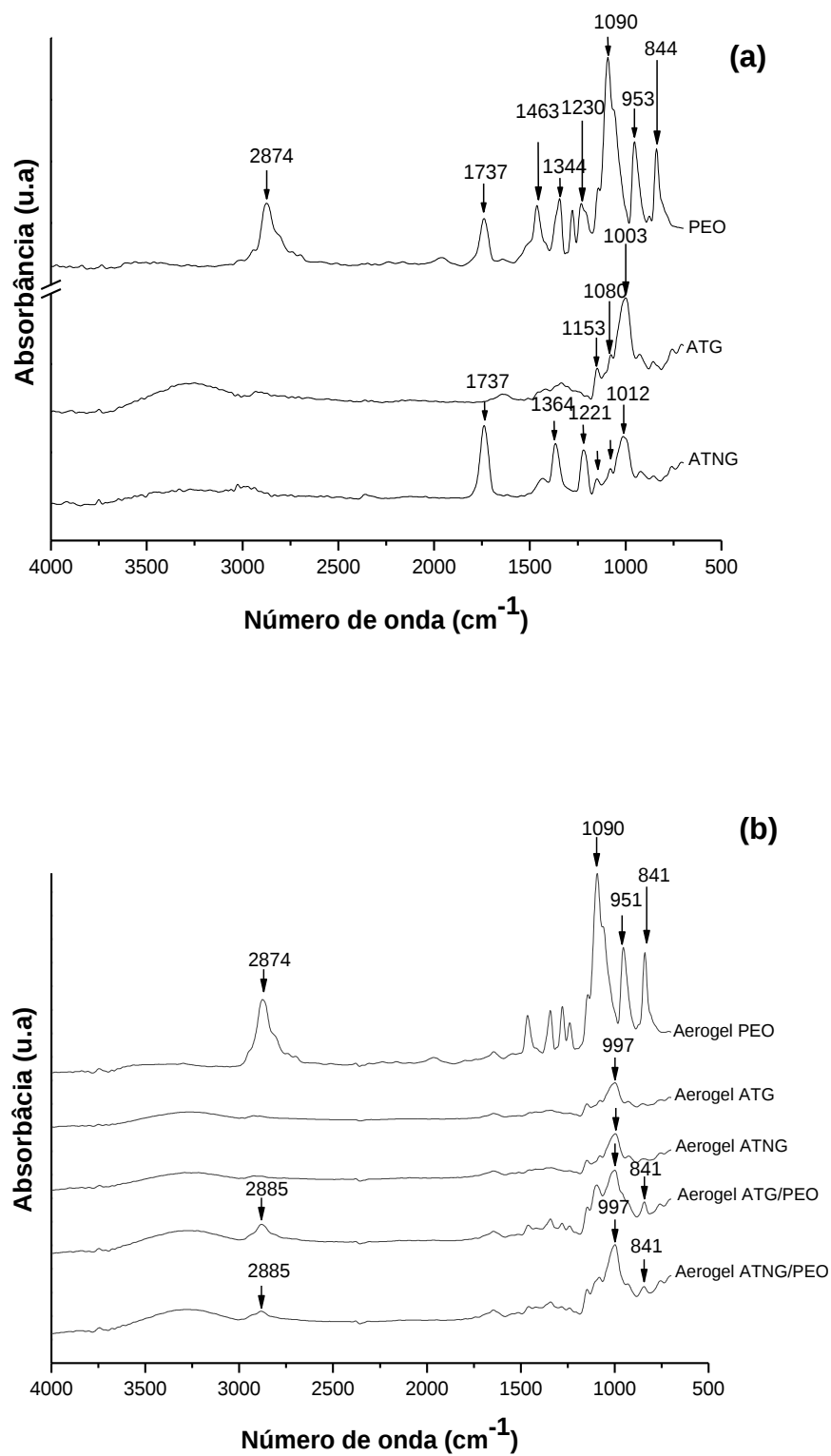


Figura 7- Espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos (a) constituintes e (b) aerogéis. *PEO: poli (óxido de etileno); ATG: amido de trigo germinado; ATNG: amido de trigo não terminado; ATG/PEO: amido de trigo germinado/PEO; ATNG/PEO: amido de trigo não germinado/PEO.

6.3 Difração de raios- X

A cristalinidade de um material polimérico é importante para determinar sua aplicação, pois pode afetar muitos parâmetros do polímero, como resistência à temperatura e a capacidade de absorção de água. A cristalinidade relativa (CR) e o padrão de difração dos aerogéis e seus constituintes foram analisados usando difratogramas de difração de raios-X (Figura 8).

O PEO (Figura 8a) mostrou dois picos de difração em $19,5^\circ$ e $23,2^\circ$, o que indica que o PEO é semicristalino (MORSI; RAJEH; AL-MUNTASER, 2019). Além disso, o pico a $19,5^\circ$ corresponde ao plano cristalográfico (120) e o pico a $23,2^\circ$ corresponde a vários outros planos: (032), (132), (112), (212), (004) e (124) (BUBA; FRESH; GRADY, 2007; PEREIRA *et al.*, 2011). Nos difratogramas dos aerogéis ATG/PEO e ATNG/PEO (Figura 8b), também foram observados picos relacionados ao de PEO (Figura 8a). No entanto, a intensidade desses dois picos principais foi reduzida. Este resultado indica que o grau de cristalinidade da PEO foi alterado devido às interações entre os grupos funcionais de amido e a matriz da PEO (MORSI; RAJEH; AL-MUNTASER, 2019). Os difratogramas dos amidos ATG e ATNG (Figura 8a), exibiram picos de difração em 2θ de $14,9^\circ$; $16,9^\circ$; $17,7^\circ$ e $22,7^\circ$, característicos da estrutura cristalina do tipo A. Nos difratogramas dos aerogéis foi observado o desaparecimento do pico a $17,7^\circ$ dos amidos (Figura 8b), o que pode ter ocorrido devido à gelatinização do amido, levando ainda à perda do padrão típico de amido (UBEYITOGULLARI; CIFTCI, 2016).

Ademais, a medida da cristalinidade relativa (CR) dos componentes puros (Figura 8a) mostrou que o PEO exibiu maior cristalinidade (46%) que o ATG (38%), bem como o ATNG (40%) (Figura 8a). Esses valores são semelhantes aos relatados anteriormente em outros estudos (UBEYITOGULLARI; CIFTCI, 2016; UBEYITOGULLARI *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2018). Ao compararmos os difratogramas dos aerogéis ATG e ATNG (Figura 8b) com os de seus constituintes puros (Figura 8a), foi observada uma redução no CR, o que também pode ter ocorrido devido à gelatinização do amido. Quando as moléculas de amido são aquecidas em excesso de água, a estrutura cristalina é interrompida. No entanto, a adição de PEO ao aerogel aumentou sua cristalinidade. A estrutura cristalina do PEO permaneceu intacta no aerogel, sugerindo que a temperatura (90°C) usada na produção de aerogel não foi suficiente para modificar a estrutura do PEO e diminuir sua CR (Figura 8b).

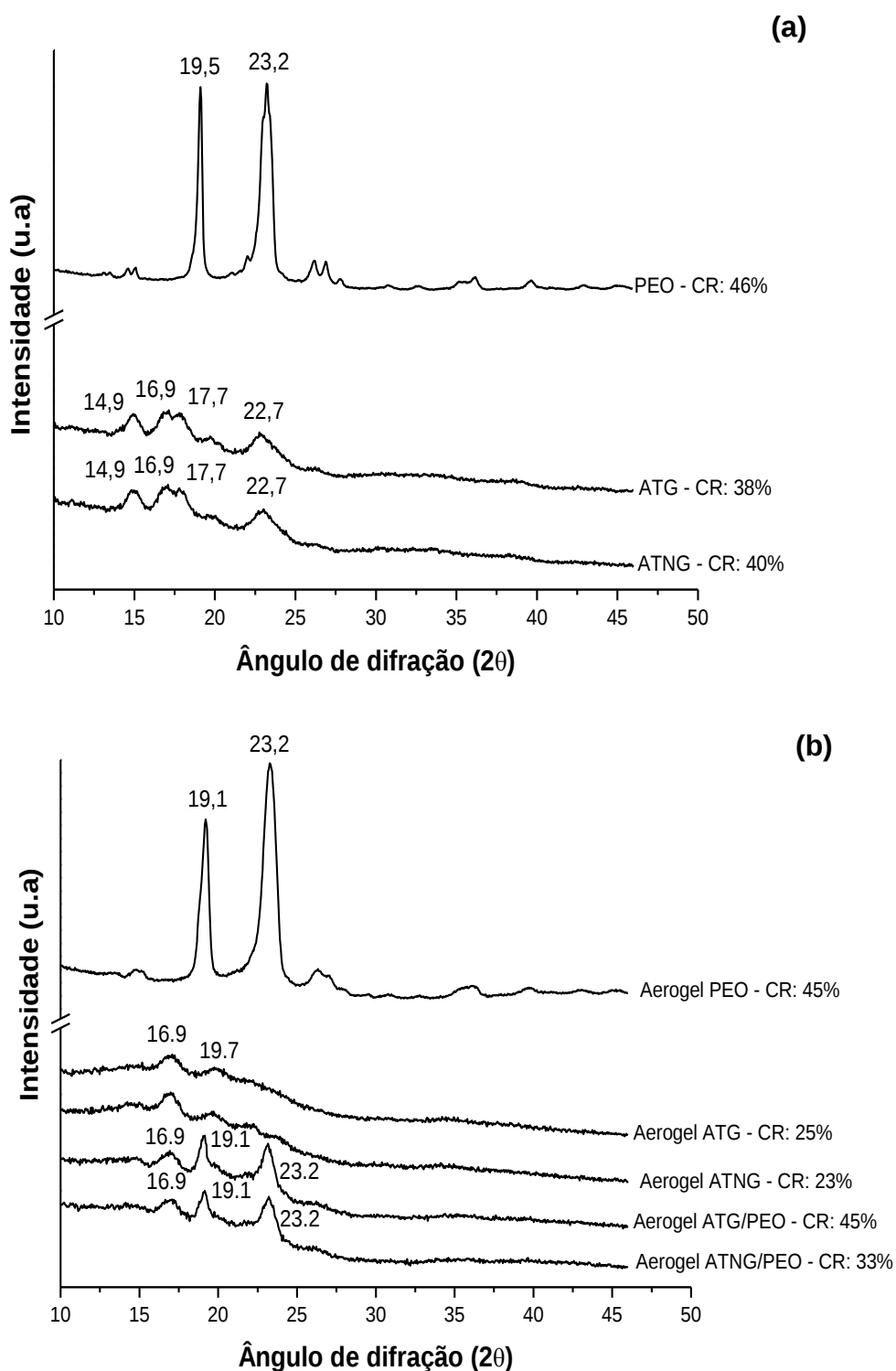


Figura 8 - Difração de raios-X (DRX) dos (a) constituintes e (b) aerogéis. *PEO: poli (óxido de etileno); ATG: amido de trigo germinado; ATNG: amido de trigo não germinado; ATG/PEO: amido de trigo germinado/PEO; ATNG/PEO: amido de trigo não germinado/PEO.

6.4 Morfologia dos aerogéis

A morfologia dos aerogéis ATG e ATNG, com e sem PEO, é mostrada na Figura 9. Não foi possível formar um aerogel íntegro de PEO puro, como pode ser visto na Figura 9a. Neste estudo, os aerogéis preparados apenas com PEO mostraram-se irregulares, compactos e apresentavam poucas estruturas porosas (Figura 9a), sendo também extremamente frágeis quando fraturados. Esse fenômeno pode estar associado à alta hidrofiliabilidade do PEO, pois se dissolve completamente quando exposto a condições de alta umidade. Após o corte transversal dos aerogéis ATG e ATNG, poros organizados uniformemente foram claramente observados (Figura 9b e Figura 9c, respectivamente), embora o aerogel ATNG apresentasse algumas rachaduras.

O tipo de amido usado na produção de aerogéis influencia na reticulação da rede polimérica, o que afeta ainda mais a microestrutura do aerogel. No entanto, todos os aerogéis à base de amido apresentaram estruturas homogêneas. Os aerogéis ATG/PEO e ATNG/PEO (Figura 9d e Figura 9e, respectivamente) apresentaram maior integridade estrutural, com microestruturas aleatórias e aglomeradas, quando comparados aos aerogéis de amido sem PEO. Assim, a adição de PEO afetou fortemente a morfologia dos aerogéis. Segundo Liu *et al.* (2016) e Wang *et al.* (2019b), fortes interações entre solutos podem levar à formação de poros aglomerados e parcialmente fechados. Ainda, o método de secagem também pode influenciar na morfologia do aerogel, pois é uma etapa crítica no seu processo de formação. Aerogéis liofilizados geralmente exibem morfologia macroporosa, devido à formação e crescimento de cristais de gelo durante a etapa de congelamento (ZHU, 2019; ZENG; WANG; BYRNE, 2019).

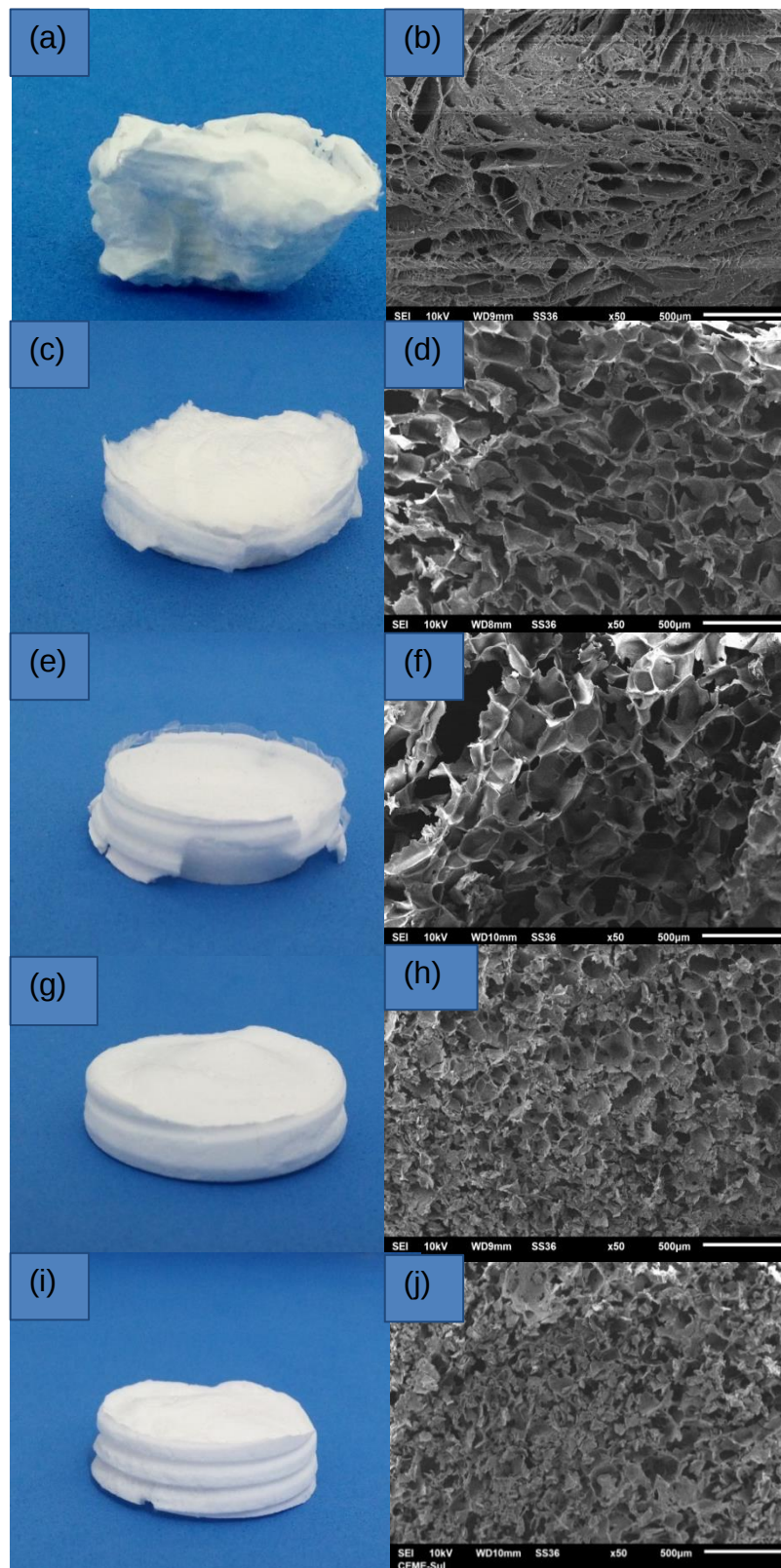


Figura 9 - Aerogéis e suas morfologias (a-b) PEO, (c-d) amido de trigo germinado, (e-f) amido de trigo não germinado, (g-h) amido de trigo germinado e PEO, (i-j) amido de trigo não germinado e PEO.

6.5 Propriedades de absorção de água dos aerogéis

A capacidade de absorção de água dos aerogéis ATG e ATNG, com e sem PEO, está apresentada na Figura 10a. Os aerogéis permaneceram intactos após imersão em água por 24 h, exceto o aerogel de PEO puro, que foi completamente solubilizado após imersão em água por 24 h. No entanto, os aerogéis ATG/PEO e ATNG/PEO também permaneceram intactos, o que pode ser atribuído à interação entre os polímeros na sua produção. Os aerogéis ATG e ATNG exibiram valores de absorção de água de 946,5% e 957,0%, respectivamente (Figura 10a) e os aerogéis ATG/PEO e ATNG/PEO apresentaram valores de absorção de água de 1143,6% e 1279,1%, respectivamente.

A taxa de absorção de água ao longo do tempo é mostrada na Figura 11b. As amostras atingiram o equilíbrio entre 30 e 60 min, com absorção máxima obtida após 240 min, com exceção do aerogel ATG. A taxa de absorção de água foi maior para o aerogel ATNG/PEO quando comparada a todas as amostras, seguindo a mesma tendência dos resultados obtidos após a imersão dos aerogéis em água por cerca de 24 h. A adição de PEO aumentou a capacidade de absorção de água dos aerogéis ($p < 0,05$). Isso pode ser explicado pela característica altamente hidrofílica do polímero e pela presença de grupos que têm maior afinidade para se ligar às moléculas de água.

Em outros estudos, uma maior capacidade de absorção de água nos aerogéis também foi observada quando diferentes materiais foram combinados com polímeros hidrofílicos (CHEN-YANG *et al.*, 2008; TANG *et al.*, 2017; KIM *et al.*, 2019; OLIVEIRA *et al.*, 2019). A combinação de polímeros para a produção de aerogéis e sua influência na capacidade de absorção de água também foram previamente estudadas por outros autores. Oliveira *et al.* (2019) sintetizaram aerogéis usando celulose e álcool polivinílico (PVA), e relataram valores mais baixos de capacidade de absorção de água do que no presente estudo. Curiosamente, Biduski *et al.* (2018) relataram que, além da combinação polimérica, os métodos de gelatinização do amido durante a síntese de hidrogéis também podem afetar os valores da capacidade de absorção de água. Portanto, é possível sugerir que tanto o método de gelatinização, quanto a matriz polimérica podem afetar esse parâmetro.

Uma das principais aplicações dos aerogéis de amido é demonstrada no aprisionamento e liberação controlada de compostos bioativos (GARCÍA-GONZÁLEZ; ALNAIEF; SMIRNOVA, 2011; WANG *et al.*, 2019a; ZHU *et al.*, 2019;

EL-NAGGAR *et al.*, 2020). Nas indústrias de alimentos, compostos antioxidantes e antimicrobianos bioativos podem ser incorporados nos aerogéis absorvedores de água para obter uma liberação controlada através da difusão bioativa na superfície dos alimentos. Aerogéis com alta capacidade de absorção de água (como os do presente estudo) podem ser facilmente aplicados para absorver os exsudatos dos alimentos embalados. Assim, o objetivo desta aplicação é eliminar os líquidos que se acumulam dentro das embalagens, o que pode resultar em inibição ou atraso no crescimento de microrganismos. Além disso, os produtos alimentícios também podem ter um prazo de validade estendido quando esses sistemas de embalagem forem utilizados, atuando principalmente pela presença de substâncias bioativas incorporadas na forma de absorventes.

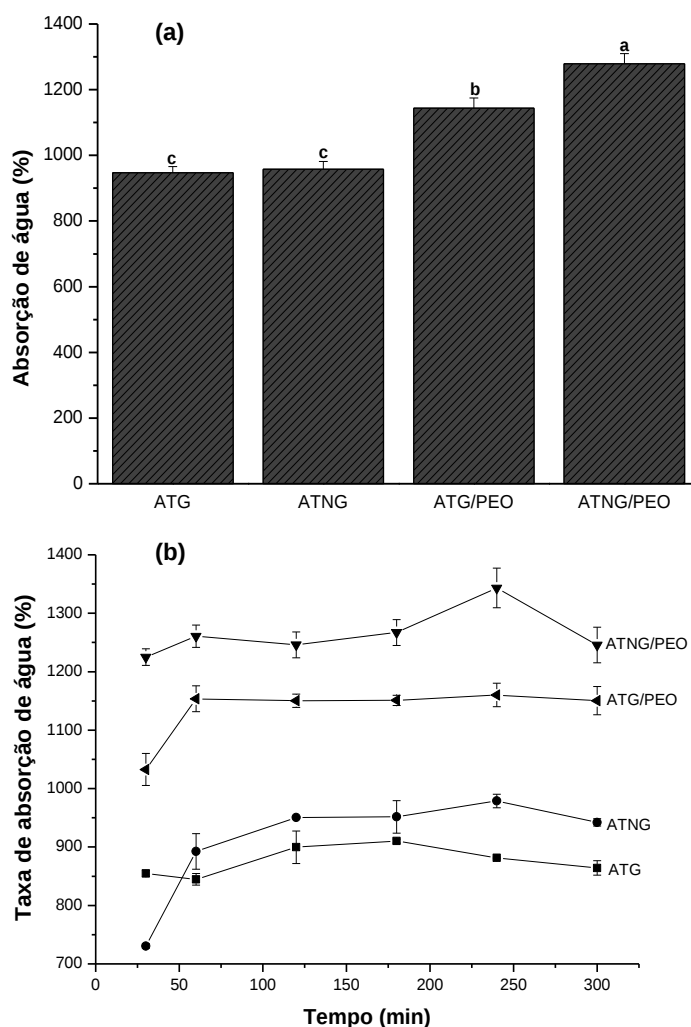


Figura 10 - (a) capacidade de absorção de água e (b) taxa de absorção de água dos aerogéis produzidos usando amido de trigo germinado (ATG); amido de trigo não germinado (ATNG); amido de trigo germinado e PEO (ATG/PEO); e amido de trigo não germinado e PEO (ATNG/PEO); PEO: poli (óxido de etileno).

6.6 Análise do Perfil de Textura (TPA) dos aerogéis

As propriedades mecânicas são importantes para definir a aplicação ideal de um material. A análise do perfil de textura (TPA) dos aerogéis é mostrada na Tabela 2. O perfil de textura do aerogel de PEO puro não pôde ser analisado, pois a alta hidrofiliabilidade do polímero fez com que ele se desintegrasse rapidamente quando removido do molde. No entanto, os aerogéis ATG, ATNG, ATG/PEO e ATNG/PEO apresentaram resistência substancial à deformação. Como observado por Druel *et al.* (2017), o aumento do tempo de retrogradação contribui para a melhoria das propriedades mecânicas dos aerogéis de amido.

Não houve diferença nos parâmetros texturais entre os aerogéis ATG e ATNG; no entanto, a adição de PEO reduziu a firmeza e a coesão dos aerogéis. Parâmetros como absorção de água, tamanho dos poros e morfologia dos aerogéis de amido podem influenciar fortemente as propriedades mecânicas, a distribuição irregular dos poros e a irregularidade do tamanho dos poros, contribuindo para sua baixa resistência mecânica (GARCIA-GONZÁLEZ *et al.*, 2012; DRUEL *et al.*, 2017). Isso sugere que a microestrutura aglomerada aleatória do aerogel de PEO (Figura 9) pode ter influenciado as propriedades mecânicas dos aerogéis (Tabela 2).

Alguns autores também relataram que o teor de amilose influencia fortemente as propriedades mecânicas dos aerogéis (DRUEL *et al.*, 2017; BIDUSKI *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2018). Biduski *et al.* (2018) estudaram a influência do teor de amilose e do método de gelatinização nas características físico-químicas de hidrogéis de amido de arroz nativos e reticulados, e observaram que o maior teor de amilose pode aumentar a firmeza e reduzir a elasticidade dos géis gelatinizados pelo calor; no entanto, os amidos utilizados no presente estudo mostraram teores semelhantes de amilose, sendo 30,2% e 29,5%, para o amido de trigo germinado e não germinado, respectivamente.

O parâmetro elasticidade é a taxa na qual um material deformado retorna à sua condição não deformada após a aplicação da força deformadora e, portanto, é uma medida de recuperação elástica. O aerogel ATG/PEO teve menor elasticidade quando comparado ao aerogel ATG. Além disso, foram observados valores mais altos de coesão para os aerogéis ATG, ATNG quando comparados aos aerogéis com PEO (Tabela 2). A atração intermolecular, que mantém os elementos de um

material juntos, determina sua coesão. Assim, fortes interações entre macromoléculas de amido - amilose e amilopectina - garantem uma estrutura de rede mais forte e integra nos aerogéis de amido puro.

Kim *et al.* (2015) relataram a resistência à compressão de aerogéis de nanofibrila de celulose reticulada em relação ao seu estado seco e hidratado. Eles descobriram que os aerogéis de nanofibrila de celulose reticulada no estado seco, quando submetidos à compressão, permaneceram em sua forma compacta, independentemente do tratamento de reticulação. No entanto, os aerogéis de nanofibrila de celulose reticulada que foram reticulados no estado hidratado recuperaram seu volume original após a compressão e o valor da elasticidade foi de 0,78. Por outro lado, os aerogéis de nanofibrila de celulose reticulada não tratados apresentaram elasticidade de 0,33. Esses valores são superiores aos observados no presente estudo. No entanto, é improvável que se faça uma comparação aqui, pois características como a matriz polimérica e a condição do material (úmido ou seco) podem influenciar bastante as propriedades mecânicas.

As propriedades mecânicas de um material determinam sua resposta a uma força externa aplicada. Portanto, uma análise das propriedades mecânicas foi realizada ainda para verificar se a estrutura dos aerogéis era propensa a deformações. Em embalagens de carne fresca, por exemplo, se o aerogel for usado como absorvedor de água ou para substituir o poliestireno expandido, atualmente em uso nas indústrias de embalagens, é ideal que o aerogel tenha resistência à compressão suficiente para suportar o peso da carne, sem deformar e suportar a deformação sem se desintegrar. Assim, sugerimos que os aerogéis de amido/PEO possam ser aplicados neste tipo de embalagem de alimentos. No entanto, os altos valores encontrados para os parâmetros avaliados também podem sugerir que esses aerogéis também possam ser aplicados em diferentes campos e áreas.

Tabela 2- Perfil de textura dos aerogéis de amidos de trigo germinado e não germinado, com e sem poli (óxido de etileno) (PEO).

Aerogéis*	Dureza (g)	Elasticidade	Coesividade
ATG	11381,96 ± 89,82 ^a	0,47 ± 0,03 ^a	0,38 ± 0,01 ^a
ATNG	11366,08 ± 142,56 ^a	0,42 ± 0,01 ^{ab}	0,39 ± 0,00 ^a
ATG/PEO	7195,48 ± 119,54 ^b	0,34 ± 0,03 ^b	0,33 ± 0,01 ^b
ATNG/PEO	6586,96 ± 11,40 ^c	0,39 ± 0,01 ^{ab}	0,34 ± 0,00 ^b

Os dados são expressos como média (n = 3) ± desvio padrão. ^{a,b,c} Letras diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente (p < 0,05) das médias apresentadas pelo teste de Tukey. * ATG: amido de trigo germinado; ATNG: amido de trigo não germinado; PEO: poli (óxido de etileno).

7 Conclusões

Neste estudo, foram produzidos aerogéis a partir de amido de trigo germinado e não germinado usando a tecnologia verde. Todos aerogéis apresentaram integridade física após imersão em água, alta capacidade de absorção de água e altas temperaturas de degradação. Bandas características dos constituintes foram observadas nos espectros de FT-IR dos compostos puros e dos aerogéis. Não foram observadas diferenças nas propriedades de absorção de água e nos parâmetros texturais entre os aerogéis dos diferentes amidos. No entanto a adição de PEO aos aerogéis de amido afetou visualmente a formação dos aerogéis que se apresentaram mais íntegros e uniformes, sem a presença de rachaduras. Além disso, os aerogéis produzidos com adição de PEO apresentaram maior capacidade de absorção de água. Sendo assim, os aerogéis de amido de trigo germinado com PEO podem ser usados como excelentes absorventes formando embalagens ativas de alimentos, e o uso de amido de trigo germinado é economicamente viável e pode agregar ainda mais valor a este produto. Por fim, a natureza não tóxica desses materiais fornece proteção aos consumidores.

8 Capítulo 2- “Extração de compostos bioativos de resíduos de uva e sua utilização em aerogéis bioativos absorventes”

Na Figura 11 é mostrado o resumo esquemático do estudo 2.



Figura 11- Resumo esquemático referente ao desenvolvimento dos aerogéis bioativos.

Fonte: A autora, 2023.

8.1 Introdução

Na busca por materiais biodegradáveis, de qualidade alimentar e de baixo custo,

o amido é considerado um precursor promissor para a produção de aerogéis (ZHANG *et al.*, 2017). Além disso, o amido tem a capacidade de formar aerogéis com estrutura íntegra, sem a necessidade de agentes reticulantes. Assim, através da formação e secagem de um hidrogel, a estrutura é formada nos processos de resfriamento e retrogradação. Para obter características aprimoradas e específicas, os aerogéis de amido podem ser combinados com outros polímeros naturais ou sintéticos. Com isso, várias estratégias e técnicas são estudadas para direcionar a exploração e aplicação desses materiais (UBEYITOGULLARI; CIFTCI, 2017). Silva *et al.* (2020) produziu aerogéis a partir de amido de trigo germinado e não germinado com poli (óxido de etileno) (PEO), nos quais foram obtidos aerogéis íntegros com alta capacidade de absorção de água e resistência à deformação. O presente estudo abordou a utilização do amido de trigo, como fonte biodegradável, para formação de aerogéis e o uso de amido de trigo germinado, para a valorização deste material

agroindustrial pouco explorado, que apresentou grande potencial para ser aplicado na produção de aerogéis.

O amido de trigo é o terceiro tipo de amido mais produzido no mundo e já demonstrou seu grande potencial para desenvolver aerogéis de alto desempenho, extremamente leves e altamente porosos, com elevada área superficial e alta capacidade de absorção de água (UBEYITOGULLARI; CIFTCI, 2016; UBEYITOGULLARI *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2020). No entanto, até onde se sabe a produção de aerogéis baseados em amido de trigo germinado e incorporados com compostos bioativos não foi explorada até o momento. Compostos bioativos, extraídos de resíduos agroindustriais, foram incorporados à estruturas poliméricas de aerogéis na tentativa de proteger esses compostos e ampliar sua ação, demonstrando potencial para a elaboração de embalagens ativas de alimentos (OLIVEIRA *et al.*, 2019a; OLIVEIRA *et al.*, 2020; FONSECA *et al.*, 2021).

Os compostos bioativos extraídos dos resíduos do processamento da uva (ou seja, bagaço de uva) são extremamente importantes para a pesquisa e desenvolvimento de novos produtos (SERRANO-LEÓN *et al.*, 2018, GOMES *et al.*, 2019). Durante a vinificação, por exemplo, apenas uma pequena parte dos fitoquímicos é transferida da uva para o vinho, enquanto grandes quantidades permanecem no bagaço caracterizado por um teor expressivo de compostos fenólicos, encontrados principalmente nas cascas e sementes (JARA-PALACIOS *et al.*, 2015; GOMES *et al.*, 2019). Nas cascas das uvas encontram-se quantidades consideráveis de proantocianidinas e procianidinas, ambos fenólicos e reconhecidos pela sua elevada atividade antioxidante, podendo ser aproveitados para a conservação e manutenção da qualidade dos alimentos (TOURNOUR *et al.*, 2015; SERRANO-LEÓN *et al.*, 2018; PINTAĆ *et al.*, 2018; TSALI; GOULA, 2018; ZAMBRANO *et al.*, 2019) como aditivos naturais ou no desenvolvimento de embalagens ativas.

Assim, no que diz respeito ao desenvolvimento de embalagens ativas incorporando esses compostos em matrizes alimentares, os aerogéis são matrizes potenciais para carrear os compostos bioativos (GARCÍA-GONZÁLEZ; ALNAIEF; SMIRNOVA, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2019a; OLIVEIRA *et al.*, 2019b; OLIVEIRA *et al.*, 2020). A elevada área superficial e a estrutura porosa dos aerogéis tornam essa matriz excelente para o carregamento e liberação controlada de compostos ativos, como antioxidantes para a indústria alimentícia (UBEYITOGULLARI; CIFTCI, 2017;

2019). Neste contexto, o bagaço de uva pode ser uma excelente alternativa para obtenção de compostos a serem utilizados na produção de aerogéis bioativos. Portanto, o presente estudo propõe produzir aerogéis absorventes bioativos para o setor alimentício, valorizando um amido pouco explorado (amido de trigo germinado) e um resíduo agroindustrial (casca de uva).

8.2 Material e métodos

8.2.1 Material

O amido de trigo germinado (BRS Marcante) (*Triticum aestivum* L.) foi isolado conforme metodologia de Baranzelli *et al.* (2019) fornecido pela Embrapa Trigo (Passo Fundo, RS, Brasil), com brotação pré-colheita no campo (Falling Number: 168s). O teor de amilose do amido foi determinado em estudo anterior segundo metodologia proposta por Porto *et al.* (2019) apresentando valores de 30,2% (p/p, base seca). O pó de poli (óxido de etileno) (PEO, CAS 25322-68-3) foi adquirido da Sigma-Aldrich e o bagaço de uva da cultivar Merlot foi doado pela vinícola Peruzzo (Bagé, RS, Brasil).

8.2.2 Preparo do extrato de casca de uva (ECU)

A preparação do ECU foi realizada de acordo com Selani *et al.* (2011) com modificações. Primeiramente, as cascas e sementes foram descongeladas e separadas do bagaço de uva e, para a produção do extrato, utilizou-se apenas a casca a qual foi submetida à secagem em estufa com circulação forçada de ar a 40 °C por 24 h e depois moída em moinho analítico (IKA A11 basic, Alemanha). Em seguida, 100 g da casca seca e moída foram misturados com 500 mL de solução de etanol (80%, v/v em água destilada). A mistura foi colocada em frascos protegidos da luz sob agitação constante por 48 h. Por fim, o extrato foi filtrado em bomba de vácuo e liofilizado (Liotop K108, Brasil) por 24 h, com temperatura do condensador de -100 °C e pressão abaixo de 100 µHg. Em seguida, o ECU foi armazenado a temperatura ambiente (25 ± 2 °C).

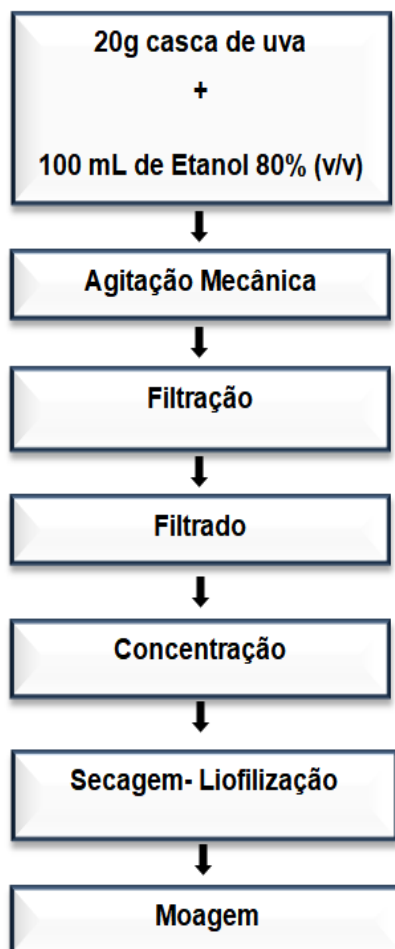


Figura 12 - Fluxograma de obtenção do extrato de casca de uva.

Fonte: A autora, 2023.

8.2.3. Caracterização do ECU

8.2.3.1 Compostos fenólicos e antocianinas

A quantificação dos compostos fenólicos totais do ECU foi realizada de acordo com Swain e Hillis. (1959), com modificações. O ECU (10 mg) foi misturado com 10 mL de água Milli-Q à temperatura ambiente (25 ± 2 °C) com agitação suave. Em seguida, foram retirados 30 μ L da solução, misturados com 1200 μ L de água Milli-Q e, em seguida, adicionados 15 μ L do reagente Folin-Ciocalteu ($0,25 \text{ mol/L}^{-1}$ M) juntamente com 30 μ L de carbonato de sódio saturado (1 mol/L^{-1}). Após 2 h de reação, a absorbância foi medida por um espectrofotômetro (SpectraMax 190, leitor de microplacas, Molecular Devices, EUA) a 725 nm. O conteúdo fenólico foi expresso em equivalentes de ácido gálico ($\text{mg ácido gálico} \cdot \text{g}^{-1}$), seguindo a equação linear (Equação 3) da curva de calibração (concentrações de 25 a 450 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$). Em que, "y" é a absorbância e "x" é a concentração equivalente de ácido gálico.

$$y=0,0026x-0,0064, R^2=0,9968 \quad (3)$$

Para determinação de compostos fenólicos individuais do ECU foram adicionados 100 mg do ECU, liofilizado e triturado com 2 mL de uma solução de metanol 75% (v/v, em água destilada), misturados sob agitação em vortex por 15 s. A mistura foi centrifugada durante 15 min a 15.000 rpm, e 4 °C e o sobrenadante recolhido. O resíduo foi re-extraído mais duas vezes com 1 mL do solvente de extração e centrifugado novamente. Os sobrenadantes foram reunidos e filtrados através de membrana de nylon 0,45 µm (AllCrom, St. Louis, Mo, EUA). antes da injeção no LC-MS. As amostras foram preparadas em triplicata.

A análise por LC-MS foi realizada em um cromatógrafo líquido (UFLC, Shimadzu, Japão) acoplado a espectrômetro de massas de alta resolução do tipo quadrupolo-tempo de voo (Maxis Impact, Bruker Daltonics, Bremen, Alemanha). Para a separação cromatográfica foi utilizada a coluna a Bidentate C18 column (100 × 2.1 mm; MicroSolv Technology Corporation, Leland NC). As fases móveis foram: água acidificada com 0,1% de ácido fórmico (eluente A) e acetonitrila com 0,1% de ácido fórmico (eluente B). O gradiente utilizado iniciou em 10% B, aumentou linearmente para 75% B em 10 min e foi mantido por 5 min em 75% B; aumentou novamente até 90% B aos 18 min e foi mantido por 3 min a 90% B; retornou a 10% B em 2 min e manteve-se em 10% B por mais 7 min. Foram injetados 10 µL de amostra, o fluxo foi de 0,2 mL.min⁻¹ e a temperatura da coluna foi mantida a 40 °C.

O espectrômetro de massas foi operado no modo ESI negativo para análise de compostos fenólicos e no modo ESI positivo para análise de antocianinas. Os espectros foram adquiridos ao longo de uma faixa de massa de m/z 50 a 1200. Os parâmetros de aquisição foram: voltagem do capilar em 4 kV, pressão do gás de nebulização (N₂) de 2 bar, gás de secagem em 8 L.min⁻¹, temperatura da fonte de 180 °C, colisão de RF de 150 Vpp, transfer 70 mS e armazenamento pré-pulso de 5 mS. O equipamento foi calibrado com formiato de sódio 10 mol/L⁻¹, cobrindo toda a faixa de aquisição (de m/z 50 até 1200). Além disso, experimentos automáticos de MS/MS foram realizados ajustando os valores de energia de colisão como se segue: m/z 100, 15 eV, m/z 500, 35 eV, m/z 1000 e 50 eV, e usando nitrogênio como gás de colisão.

Os dados do MS foram processados usando o software Data Analysis 4.0 (Bruker Daltonics, Bremen, Alemanha), que forneceu uma lista de possíveis fórmulas elementares usando a ferramenta Smart Formula (Bruker Compass DataAnalysis). As fórmulas moleculares candidatas foram escolhidas com base no erro de massa exato (ppm) e nos valores de similaridade da distribuição isotópica (mSigma). A quantificação foi realizada com base nas curvas de calibração dos seguintes padrões: ácido gálico, ácido caféico, ácido p-coumarico, ácido cinâmico, catequina, epicatequina, mirecetina, quercetina, naringenina e luteolina. Para os compostos fenólicos identificados para os quais um padrão comercial não estava disponível, estimou-se o conteúdo usando as curvas analíticas de compostos com estruturas químicas semelhantes. O conteúdo de ácido cinâmico foi estimado usando a curva de calibração para o ácido p-coumárico, enquanto a curva de calibração da quercetina foi usada para a estimativa do conteúdo de quercetina 4-glucuronide e isorhamnetin-3-O-glucoside. Kaempferol-3-O-glucoside foi quantificado utilizando a curva de kaempferol. Em relação a quantificação das antocianinas: malvidina-3-O-glicosideo, malvidina-3-O-acetilglicosideo e malvidina-3-(6-coumaroyl)-glicosideo, foram estimadas utilizando a curva de calibração da malvidina. Já o teor de delphinidin-3-O-acetylglucoside foi estimado utilizando a curva de calibração da delphinidina e a curva de calibração da cianidina-3-O-galactoside foi empregada para quantificação das demais antocianinas (petunidina-3-O-glicosideo, petunidina-3-(6-coumaroyl)-glicosideo, peonidin-3-O-glicoside). Os resultados foram expressos em $\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ de extrato.

8.2.4 Desenvolvimento dos aerogéis incorporados com ECU

Para a produção de aerogéis à base de amido, 5 g de amido foram dispersos em 50 mL de água destilada, com posterior aquecimento a 90 °C em banho termostático (Fisatom 550, Brasil) por 30 min. Após, as soluções foram resfriadas a 50 °C sendo adicionadas de diferentes concentrações de ECU (5 e 10%) em relação ao peso seco de amido (p/p). A mistura foi então homogeneizada usando um Ultra-Turrax (IKA®, T18B, Werke, Alemanha) a 11.000 rpm por 2 min. Para produzir aerogéis de amido/PEO/ECU, a mesma solução de amido foi preparada (5 g de amido dispersos em 50 mL de água destilada aquecida a 90 °C) e misturada por 15 min, depois uma solução de 10% PEO (p/v) (previamente preparada na

concentração de 6% PEO (p/v) em água destilada) foi adicionada à dispersão de amido. A mistura foi aquecida em banho termostático por mais 15 min.

Após o tempo de aquecimento, a solução de amido/PEO foi resfriada a 50 °C sendo as diferentes concentrações de ECU (5 e 10%, p/p) foram adicionadas e homogeneizadas em Ultra-Turrax (IKA, T18B WERKE, Alemanha) a 11.000 rpm por 2 min. Por fim, todas as soluções foram colocadas em moldes de 20 mm de diâmetro e 10 mm de altura e posteriormente congeladas em freezer por 24 h a -18 °C. Os aerogéis foram reticulados fisicamente por meio de 5 (cinco) ciclos de congelamento-descongelamento sucessivos conforme descrito por Oliveira *et al.* (2019). As amostras de controle foram preparadas sem ECU (aerogel 0% ECU) para aerogel de amido puro e aerogel de amido e PEO.

8.2.4.1 Caracterização dos aerogéis incorporados com ECU

8.2.4.2 Morfologia

A morfologia foi analisada segundo Oliveira *et al.* (2020) por um microscópio eletrônico de varredura (SEM, Jeol, JSM-6610LV, EUA) usando uma tensão de aceleração de 15 kV e ampliação de 100X. Antes da análise, as amostras foram congeladas e fraturadas com nitrogênio líquido e colocadas em um *stub* de aço inoxidável, e posteriormente revestidas por pulverização catódica (Sputtering, Denton Vacuum, Desk V, EUA) com ouro.

8.2.4.3 Densidade e porosidade

A densidade e a porosidade dos aerogéis foram determinadas de acordo com Geng (2018). A densidade foi calculada a partir do volume e peso de cada aerogel individual. A porosidade dos aerogéis foi calculada de acordo com a equação 4.

$$\text{Porosidade} = \frac{V - \left(\frac{p}{\text{densidade}}\right)}{V} \times 100 \quad (4)$$

sendo “V” é o volume (cm³) dos aerogéis “p” é o peso (g) dos aerogéis, e “densidade” é a densidade do amido (0,6825 g.cm³).

8.2.4.4 Capacidade de absorção da água dos aerogéis

A capacidade de absorção de água dos aerogéis foi obtida pesando as amostras antes e após a imersão em água por cerca de 24 h, seguindo a metodologia definida por Demitre *et al.* (2013). A capacidade de absorção de água

foi determinada gravimetricamente de acordo com a Equação 5, em que: “*Peso intumescido*” é o peso do aerogel após intumescido em água por 24 h, “*Peso seco*” é o peso seco inicial do aerogel.

$$CAA(\%) = \frac{\text{Peso}_{\text{intumescido}} - \text{Peso}_{\text{seco}}}{\text{Peso}_{\text{seco}}} \times 100 \quad (5)$$

8.2.4.5 Atividade antioxidante (DPPH e ABTS)

A atividade antioxidante do ECU e dos aerogéis incorporados com ECU, foi avaliada pela capacidade de eliminação do radical livre 1,1-difenil-2-picrilhidrazil (DPPH), conforme descrito por Brand Williams, Cuvelier, e Berset (1995). Para análise, 1 mg de amostras foram pesados em tubos Falcon com 3,9 mL de solução de DPPH recém-preparada em metanol (absorvância ajustada para $1,10 \pm 0,02$). As amostras foram agitadas por 30 s e deixadas em repouso no escuro. Ao final de 2 h 30 min, a absorvância foi medida em 515 nm (SpectraMax 190, Molecular Devices, EUA), e a habilidade de sequestrar o radical, expressa em porcentagem, foi calculada em relação ao controle (sem antioxidante), de acordo com a Equação 6, em que “*Abs_{branco}*” é a absorvância do etanol e “*Abs_{aerogéis}*” é a absorvância da amostra.

$$\% \text{ Inibição} = \frac{\text{ABS branco} - \text{ABS aerogéis}}{\text{ABS branco}} \times 100 \quad (6)$$

A atividade antioxidante do ECU e dos aerogéis com ECU, por meio da captura do radical cátion com ácido 2,2-azino-bis(3-etilbenzotiazolin)-6-sulfônico (ABTS⁺), foi realizada conforme descrito por Freitas *et al.* (2018), com algumas modificações. Uma solução estoque foi preparada com ABTS^{•+} 7,4 mol/L⁻¹ em etanol e então 5 mL desta solução foram misturados com 88 µL de persulfato de sódio 140 mol/L⁻¹ e deixados por 16 h a temperatura ambiente (25 ± 2 °C) no escuro. O aerogel (1 mg) foi adicionado a 3,0 mL de solução de ABTS^{•+} (absorvância ajustada para $0,70 \pm 0,05$ nm), agitado em vórtex por 30 s e mantido por 30 min no escuro, a temperatura ambiente. A leitura foi realizada em espectrofotômetro (SpectraMax 190, Molecular Devices, EUA) a 734 nm. A atividade antioxidante foi expressa como porcentagem de inibição de ABTS^{•+} e calculada pela Equação (6).

8.2.4.6 Análise do perfil espectroscópico de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de infravermelho dos aerogéis e dos compostos puros (amido de trigo germinado, PEO e ECU) foram investigados usando espectrômetro de infravermelho (FTIR-ATR) (IRPrestige21, Shimadzu, Japão). A faixa número de ondade onda avaliada foi de 4000-500 cm⁻¹ e a razão espectral correspondente foi de 4 cm⁻¹ (OLIVEIRA *et al.*, 2020). Os sinais foram processados usando o software GRAMS (Galactic Industries Corp., Salem, NH, EUA).

8.2.4.7 Difração de raios X

Os difratogramas dos aerogéis e dos compostos puros (amido de trigo germinado, PEO e ECU) foram obtidos em difratômetro de raios X (XRD-6000, Shimadzu, Brasil) (Rebek, 1980). A região de escaneamento utilizada foi entre 12° e 45° com tensão de 30 kV, corrente de 30 mA e velocidade de escaneamento de 1°.min⁻¹. A cristalinidade relativa (CR) foi calculada usando a Equação 7, em que "Ac" é a área dos sinais cristalinos e "Aa" é a área do sinal amorfo no difratograma de raios-X.

$$RC(\%) = \frac{A_C}{A_C + A_a} \times 100 \quad (7)$$

8.2.4.8 Liberação *in vitro* de compostos fenólicos

A cinética de liberação no meio simulante de alimentos dos compostos fenólicos do ECU incorporados aos aerogéis foi realizada de acordo com o Regulamento da Comissão Europeia 10/2011 (10/2011/EC). Os perfis de liberação foram realizados de acordo com Oliveira *et al.* (2020). Resumidamente, os aerogéis foram imersos em 2 mL de meio simulante de alimentos, sendo o meio hidrofílico preparado com etanol 10% (v/v, em água destilada) e o meio hidrofóbico com etanol 50% (v/v, em água destilada) à temperatura ambiente (25 ± 2 °C). Em intervalos de tempo apropriados, a concentração de ECU no meio de liberação foi estimada medindo a absorbância do sobrenadante em um comprimento de onda de 525 nm usando um espectrofotômetro (SpectraMax 190, leitor de microplacas, Molecular Devices, EUA). Uma curva de calibração foi construída registrando todo o espectro do ECU diluído no meio. Os dados obtidos foram usados para determinar a

quantidade total de ECU liberado dos aerogéis em cada ponto de tempo. As amostras foram analisadas através de três réplicas de cada uma delas. Os resultados foram expressos em (%) do bioativo liberado para o meio simulante.

8.2.5 Análise estatística

Os resultados, com exceção dos dados das análises MEV, TGA, DRX e FT-IR, foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias comparadas pelo teste de Tukey com nível de significância de 5%.

9. Resultados e discussão

9.1 Compostos fenólicos e antocianinas do extrato de casca de uva

A quantidade de compostos fenólicos totais do ECU foi de $226,25 \pm 0,01$ mg_{ácido gálico}/g_{ECU}. Na literatura estima-se que aproximadamente 70% do conteúdo fenólico seja preservado no bagaço de uva após o processamento (BERES *et al.*, 2017). Pintać *et al.* (2018) encontraram valores de $61,40 \pm 0,55$ mg_{ácido gálico}/g_{bagaço} para bagaço de uva da mesma variedade (Merlot) do presente estudo.

Os compostos fenólicos individuais e antocianinas identificados por HPLC-MS são apresentados na Tabela 3 e na Tabela 4, respectivamente. No ECU avaliado no presente estudo foram identificados 13 compostos fenólicos, sendo 4 ácidos fenólicos e 9 flavonóides (Tabela 3). Dentre os ácidos fenólicos, o ácido gálico apresentou maior concentração, enquanto a quercetina foi o composto mais abundante na classe dos flavonoides. Ao todo, foram identificadas sete antocianinas (Tabela 4), entre as quais as principais foram malvidina-3-O-acetilglicosídeo, malvidina-3-(6-cumaroil)-glicosídeo e malvidina-3-O-glicosídeo.

Pintać *et al.* (2018) compararam diferentes variedades de bagaço de uva utilizando diferentes solventes para extração de compostos bioativos e detectaram apenas a antocianina malvidina 3-O-glicosídeo, para a mesma variedade de uva do presente estudo. Além disso, os autores relataram que a quase ausência de antocianinas em seu estudo pode ser explicada pelo fato de a casca da uva Merlot ser mais fina em comparação com outras variedades, o que leva a supor que o etanol produzido durante o processo de fermentação foi capaz de extrair a maioria das antocianinas da uva Merlot no vinho (PINTAĆ *et al.*, 2018).

De acordo com a literatura, antocianinas, flavonóis, estilbenos, flavan-3-ols (proantocianidinas e catequinas), ácidos hidroxicinâmicos, ácidos hidroxibenzoicos, resveratrol, entre outros, são amplamente encontrados no bagaço de uva (BERES *et al.*, 2017; SIROHI *et al.*, 2020), e os principais flavonóis são quercetina, isoramnetina, miricetina e kaempferol (BERES *et al.*, 2017). Alta atividade antioxidante é atribuída ao bagaço de uva conforme relatado por Balea *et al.*, (2018), sendo relacionada à presença de taninos, antocianinas, proantocianidinas, monômeros de flavan-3-ol e estilbenos.

Vários estudos são encontrados na literatura sobre o conteúdo fenólico de extratos de uva e seus derivados, que são altamente variáveis, dificultando

comparações dos resultados. A composição do conteúdo fenólico pode oscilar função da variedade, das condições geoclimáticas, do vinho ou da tecnologia de destilação envolvida, do processo de secagem e da extração do bagaço (SIROHI *et al.*, 2020). O etanol (solvente de extração utilizado no presente estudo) tem sido amplamente utilizado para a extração de compostos fenólicos da uva e seus derivados, por ser atóxico, tanto para as pessoas quanto para o meio ambiente, além de ser de baixo custo (TOURNOUR *et al.*, 2015). Além disso, a grande variabilidade nos resultados da extração de compostos dos resíduos vinícolas pode dever-se também ao tempo e temperatura utilizados na maturação do vinho, que afetam a transferência de fenólicos, e que vão determinar a sua quantidade disponível no bagaço. Vale ressaltar que a casca da uva é uma fonte economicamente atrativa para o aproveitamento dos constituintes bioativos da uva. Assim, o extrato fenólico, produzido a partir da casca da uva, proveniente de resíduos do vinho, pode ser utilizado nas indústrias como suplementos alimentares, substitutos de corantes sintéticos e conservantes.

Tabela 3- Compostos fenólicos identificados no extrato da casca de uva por HPLC-MS.

Composto	Formula molecular	RT (min)	Massa teórica	Massa experimental	Erro (ppm)	mSigma	Concentração ($\mu\text{g}/\text{mg}^{-1}$)
<i>Ácidos Fenólicos</i>							
Ácido gálico ^{1,2}	C ₇ H ₆ O ₅	2,2	169,014	169,012	3,2	15,0	1,73 ±0,04
Ácido caféico ^{1,2}	C ₉ H ₈ O ₄	6,3	179,035	179,033	-5,3	19,9	0,27 ±0,03
Ácido <i>p</i> -coumárico ^{1,2}	C ₉ H ₈ O ₃	7,4	163,040	163,038	3,4	12,1	0,12 ±0,01
Ácido cinâmico ²	C ₉ H ₈ O ₂	7,6	147,045	147,043	3,4	14,8	0,15 ±0,03
<i>Flavonoides</i>							
Catequina ¹	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	4,5	289,071	289,069	6,5	39,7	0,33 ±0,01
Epicatequina ¹	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	6,4	289,071	289,070	5,8	19,0	0,31 ±0,00
Quercetina 4-glucuronide ²	C ₂₁ H ₁₈ O ₁₃	7,5	477,067	477,065	2,1	47,0	1,03 ±0,15
Kaempferol-3-O-glucoside ²	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	7,8	447,093	447,092	1,4	34,0	0,01 ±0,00
Isorhamnetin-3-O-glucoside ²	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₂	7,9	477,103	477,102	2,4	14,8	0,37 ±0,00
Mirecetina ²	C ₁₅ H ₁₀ O ₈	8,3	317,030	317,028	4,6	21,7	0,10 ±0,01
Quercetina ^{1,2}	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	9,0	301,035	301,034	4,2	37,2	6,67 ±0,52
Naringenina ¹	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	9,6	271,061	271,060	2,3	29,5	0,07 ±0,01
Luteolina ^{1,2}	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	9,7	285,037	285,039	4,1	36,6	3,31 ±0,42

¹Confirmado com padrão externo. ²Confirmado pela fragmentação MS/MS. RT: Tempo de retenção (min); mSigma, similaridade de padrão isotópico.

Table 4- Antocianinas identificadas no extrato de casca de uva por HPLC-MS.

Composto	Formula molecular	RT (min)	Massa teórica	Massa experimental	Erro (ppm)	mSigma	Concentração ($\mu\text{g}/\text{mg}^{-1}$)
Malvidina-3-O-glicosideo ²	C ₂₃ H ₂₅ O ₁₂	6,5	493,134	493,13	0,6	43,9	9,86 ±2,00
Petunidina-3-O-glicosideo ²	C ₂₂ H ₂₃ O ₁₂	6,0	479,118	479,11	1,6	18,8	0,10 ±0,02
Peonidin-3-O-glicosideo ²	C ₂₂ H ₂₃ O ₁₁	6,5	463,124	463,12	2,3	44,6	0,46 ±0,05
Delphinidin-3-O-acetylglucosideo ²	C ₂₃ H ₂₃ O ₁₃	6,8	507,113	507,11	-0,9	47,1	0,19 ±0,01
Malvidina-3-O-acetylglucosideo ²	C ₂₅ H ₂₇ O ₁₃	7,3	535,145	535,14	2,9	23,1	1,87 ±0,27
Petunidina-3-(6-coumaroyl)-glicosideo ²	C ₃₁ H ₂₉ O ₁₄	7,7	625,155	625,15	0,2	19,0	0,07 ±0,01
Malvidina-3-(6-coumaroyl)-glicosideo ²	C ₃₂ H ₃₁ O ₁₄	8,0	639,171	639,17	1,4	15,9	6,0 ±1,30

¹Confirmado com padrão externo. ²Confirmado pela fragmentação MS/MS. RT: Tempo de retenção (min); mSigma, similaridade de padrão isotópico.

9.2 Morfologia dos aerogéis incorporados com ECU

As imagens e micrografias dos aerogéis de amido de trigo germinado com e sem PEO, incorporados com diferentes concentrações de ECU são mostradas na Figura 13. Em geral, todos os aerogéis apresentaram uma estrutura íntegra, sem colapso da estrutura (Figura 13 a₁, b₁, c₁, d₁, e₁, f₁). Porém, os aerogéis de amido com ECU e sem PEO pareceram mais frágeis (análise visual, dados não mostrados). Esse resultado sugere que o processo de secagem foi eficiente, sendo a remoção de água da estrutura um parâmetro crítico, devido à alta tensão superficial e forças capilares nos poros, que podem causar o colapso da estrutura porosa

(UBEYITOGULLARI; CIFTCI, 2016). As imagens de microestrutura da seção transversal dos aerogéis exibiram uma porosidade tridimensional integrada, aberta, sem a presença de grânulos remanescentes (Figura 13 a₂, b₂, c₂, d₂, e₂, f₂). Essas características podem ser atribuídas ao fortalecimento da rede causado pela reticulação e alto grau de gelatinização (ZHU, 2019).

Os aerogéis sem PEO (Figura 13 a₂, c₂ e d₂) apresentaram poros mais uniformes quando comparados aos com adição de PEO (Figura 13 b₂, e₂ e f₂), os quais apresentaram uma estrutura de rede mais irregular e aglomerada. Isso pode ter ocorrido devido as maiores concentrações de sólidos, o que leva a uma diminuição no tamanho das aberturas dos poros. Wang *et al.* (2018) constataram que a adição de pó de palha de trigo diminuiu o tamanho dos poros de aerogéis compostos de fécula de batata/glucomanana/palha de trigo/gelatina, o que também demonstra que a concentração de sólidos tem efeito na morfologia dos aerogéis. As variações na microestrutura dos aerogéis em diferentes estudos podem ser atribuídas a uma série de fatores, incluindo o tipo de amido, concentração, condições de gelatinização e retrogradação, temperatura, pressão, fluxo de dióxido de carbono (CO₂), entre outros (ZHU, 2019). A morfologia dos aerogéis é um parâmetro importante, pois pode influenciar diretamente em características como propriedades mecânicas e capacidade de absorção de água dos materiais.

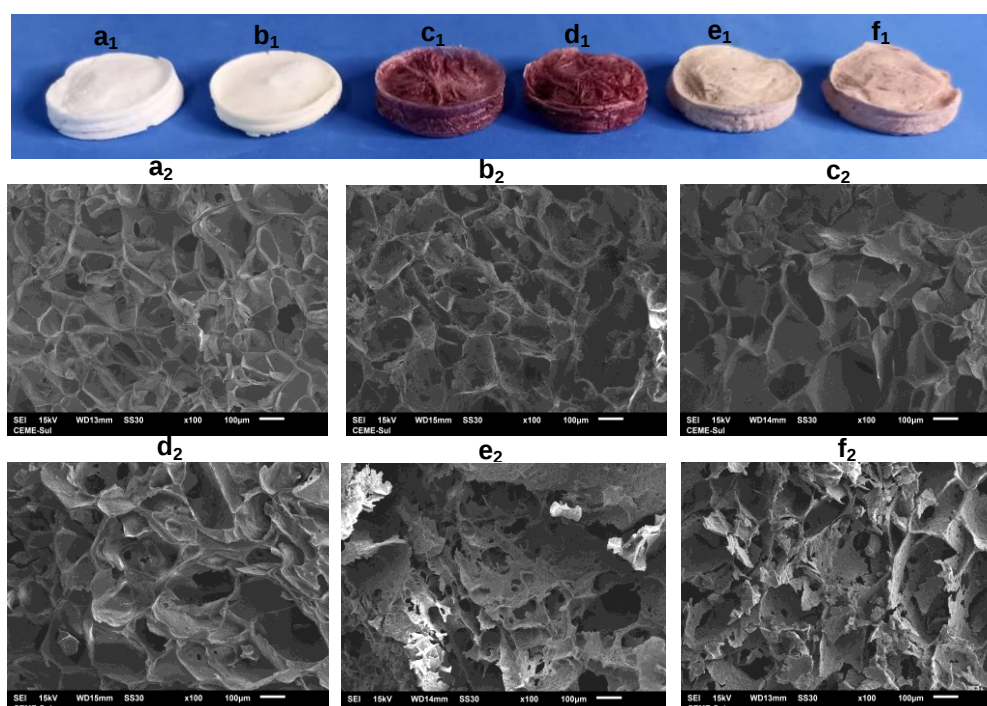


Figura 13 - Morfologia dos aerogéis elaborados com amido de trigo germinado com e sem poli (óxido de etileno) incorporado com diferentes concentrações de ECU (extrato de casca de uva, 5 e 10%, p/p) e suas morfologias. (a1, a2): amido de trigo germinado; (b1, b2): amido de trigo germinado com PEO; (c1, c2): amido de trigo germinado e 5% ECU; (d1, d2): amido de trigo germinado e 10% ECU; (e1, e2): amido de trigo germinado com PEO e 5% ECU; (f1, f2): amido de trigo germinado com PEO e 10% ECU.

9.3 Densidade e porosidade dos aerogéis incorporados com ECU

A densidade e a porosidade dos aerogéis de amido de trigo germinado com e sem PEO incorporados com diferentes concentrações de ECU são apresentadas na Tabela 5. Valores de baixa densidade e alta porcentagem de porosidade foram observados para todas as formulações de aerogel; portanto, esses aerogéis podem ser classificados como aerogéis de baixa densidade (densidade $<0,2 \text{ g.cm}^{-3}$) e de alta porosidade (80-99,8%) (DRUEL *et al.*, 2017; CAMINI; GONÇALO-BARBOSA; ROSA, 2021). No presente estudo, valores de densidade em torno de 0,07 a 0,10 g.cm^{-3} foram observados para todos os aerogéis. O aerogel produzido apenas com amido apresentou densidade menor do que aqueles com amido, PEO e ECU na formulação, estando de acordo com o esperado, pois maiores concentrações de sólidos na estrutura aumentam a densidade do material. Os valores de densidade do presente estudo são consistentes com os relatados em outros estudos usando aerogéis à base de amido (DRUEL *et al.*, 2017; UBEYITOGULLARI *et al.*, 2019; CAMINI *et al.*, 2021).

Uberyitogullari e Ciftci. (2016) encontraram densidades de 0,05 a 0,29 g.cm^{-3} para aerogéis de amido de trigo, utilizando secagem supercrítica com CO_2 . A maior densidade, comparada ao presente estudo, relatada pelos autores (0,29 g.cm^{-3}) pode estar relacionada ao método de secagem utilizado, que pode causar encolhimento significativo da estrutura do material durante a troca do solvente, promovendo maior densidade de o aerogel, sendo diferente do método utilizado neste estudo (liofilização).

Outros fatores como maior teor de amilose e grau de gelatinização dos grânulos, podem favorecer a formação de uma estrutura polimérica mais coesa e resistente, com menor tendência a sofrer encolhimento após as etapas de processamento, como a secagem, reduzindo a densidade dos aerogéis (DRUEL *et al.*, 2017). Além disso, a concentração de amido também é um parâmetro que afeta a densidade, sendo que maiores concentrações levam ao aumento da densidade (UBEYITOGULLARI; CIFTCI, 2016). Todos os aerogéis apresentaram porosidade acima de 84% (Tabela 5). Esses resultados foram superiores aos encontrados por outros autores em seus estudos baseados em aerogéis de amido na concentração de 10%, (p/v, em água) (UBEYITOGULLARI *et al.*, 2016; CAMINI; GONÇALO-

BARBOSA; ROSA, 2021). Em geral, a porosidade afeta a densidade dos aerogéis. Os aerogéis que apresentaram maiores valores de densidade apresentaram estrutura menos porosa, e os de maior porosidade apresentaram menores densidades ($p < 0,05$) (Tabela 5). Uma estrutura altamente porosa oferece grande vantagem para o desenvolvimento de materiais superabsorventes e/ou matrizes para incorporação e liberação controlada de extratos bioativos.

Tabela 5- Densidade e porosidade dos aerogéis de amido de trigo germinado (ATG), com e sem PEO, incorporados com extrato de casca de uva (ECU) em diferentes concentrações (5 e 10%).

Aerogéis*	Densidade (g.cm ⁻³)	Porosidade (%)
ATG	0,07 ± 0,00 ^b	89,20 ± 0,02 ^a
ATG/PEO	0,09 ± 0,00 ^a	86,20 ± 0,10 ^b
ATG/ECU 5%	0,10 ± 0,00 ^a	84,60 ± 0,72 ^b
ATG/ECU 10%	0,10 ± 0,00 ^a	85,15 ± 1,01 ^b
ATG/PEO/ECU 5%	0,10 ± 0,00 ^a	84,47 ± 0,77 ^b
ATG/PEO/ECU 10%	0,09 ± 0,00 ^a	85,55 ± 0,39 ^b

Os dados são expressos como média ($n = 3$) ± desvio padrão.

^{a,b,c} Valores com letras minúsculas diferentes na mesma coluna representam diferença significativa em um teste de Tukey ($p > 0.05$).

* PEO: poly(ethylene oxide)

9.4 Capacidade de absorção de água dos aerogéis

A capacidade de absorção de água é um parâmetro importante, pois pode afetar o comportamento de liberação de compostos bioativos. Em geral, os aerogéis de amido têm uma alta capacidade de absorção de água devido à estrutura predominantemente amorfa e à grande quantidade de grupos hidroxila (GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.*, 2015). No geral, os aerogéis foram capazes de manter sua integridade física após 24 h de imersão. Os aerogéis de amido germinado apresentaram capacidade de absorção de água variando de 581,4 a 723,1% (Figura 14). A adição de PEO aumentou a absorção de água dos aerogéis ($p < 0,05$), independentemente da incorporação do ECU, ficando entre 799,39 e 997,5%. Esse resultado pode ser explicado pelo provável aumento de grupos hidroxila livres

promovido pela adição de PEO. Essa tendência também foi observada em outros estudos que combinaram ou adicionaram polímeros hidrofílicos na produção de aerogéis (TANG *et al.*, 2017; KIM *et al.*, 2019; OLIVEIRA *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2020).

Como pode ser visto na Figura 14 a incorporação de ECU diminuiu a capacidade de absorção de água dos aerogéis apenas na concentração de 10% tanto para aerogéis de amido (ATG) quanto para aerogéis de amido com PEO (ATG/PEO) ($p < 0,05$). Dogenski *et al.* (2020), produziram aerogéis de amido de milho (Hylon VII®), com ágar ou celulose microcristalina, e observaram que a adição de ágar aumentou a absorção de água, relacionando esse resultado aos grupos hidrofílicos do ágar. Quando a celulose microcristalina foi adicionada, a absorção diminuiu.

A incorporação de extratos, argilas e celulose na estrutura dos aerogéis de amido pode diminuir os espaços vazios disponíveis para entrada de água, afetando a capacidade de absorção de água. Além disso, há redução na disponibilidade de grupos hidroxila do amido para interagir com a água (FONSECA *et al.*, 2021). Em estudo anterior do presente grupo de pesquisa, Fonseca *et al.* (2021) avaliaram a capacidade de absorção de água de aerogéis à base de amido de milho nativo e aniônico com diferentes concentrações de extrato de casca de pinhão, sendo que os resultados obtidos (capacidade de absorção de água variando de 541 a 731%) foram, em geral, inferiores aos dos presentes estudo.

A alta capacidade de absorção de água dos aerogéis de amido pode ser explorada para controlar a umidade e o exsudato que os produtos alimentícios liberam dentro da embalagem, durante o transporte e armazenamento. Assim, os aerogéis de amido podem ser aplicados em diversos tipos de alimentos, como vegetais (morangos, espinafre, entre outros) e de origem animal (carne fresca), pois ambos liberam grandes quantidades de exsudato durante o armazenamento.

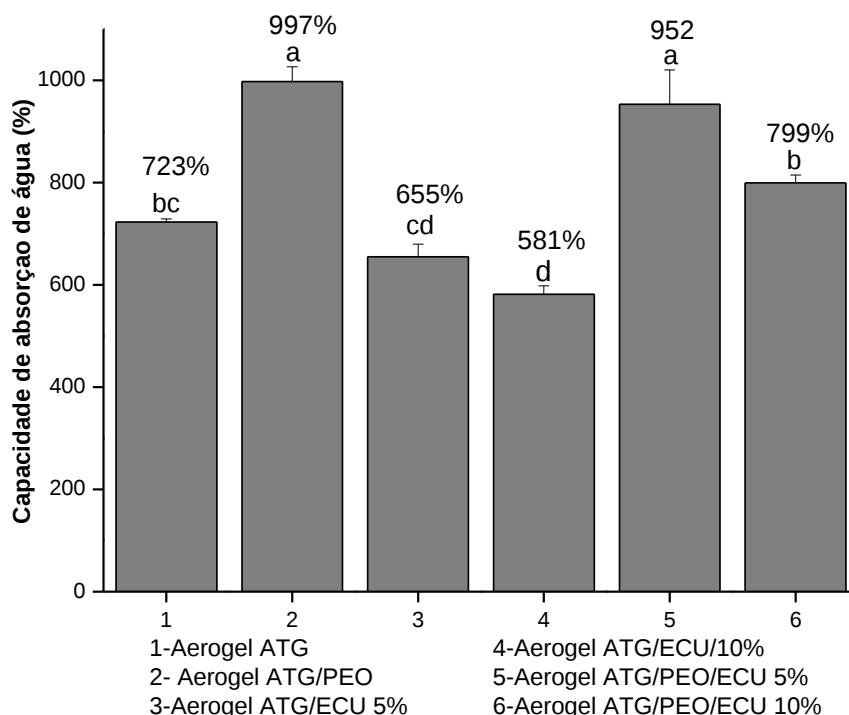


Figura 14 - Capacidade de absorção de água dos aerogéis produzidos a partir de amido de trigo germinado (ATG), com e sem PEO e diferentes concentrações de extrato de casca de uva (ECU). Os resultados são expressos como média ($n = 3$) e as barras nas colunas representam o desvio padrão. ^{a, b, c, d} Valores com letras diferentes em uma coluna diferem significativamente ($p < 0,05$).

9.5 Atividade antioxidante (DPPH e ABTS)

Aerogéis podem ser uma excelente matriz para carregamento e liberação controlada de compostos antioxidantes bioativos na indústria de alimentos (ZHENG *et al.*, 2020). A atividade antioxidante de aerogéis de amido de trigo germinado com e sem PEO, incorporados com diferentes concentrações de ECU (5 e 10%, p/p) foi expressos em porcentagens de inibição dos radicais DPPH e ABTS (Tabela 6). Os métodos DPPH e ABTS estão relacionados à capacidade de eliminação desses radicais, promovida pela doação de elétrons pelos compostos bioativos presentes nos extratos fenólicos (FONSECA *et al.*, 2021). As diferenças de resultados observadas entre os testes DPPH e ABTS podem ocorrer devido às estruturas químicas desses radicais serem diferentes.

O ECU livre apresentou inibições de 93,6 e 81,5% para os radicais ABTS e DPPH, respectivamente. Os compostos bioativos do ECU são os responsáveis pela sua atividade antioxidante, sendo os principais encontrados no bagaço de uva os

polifenóis, antocianinas, resveratrol, flavonóis, catequinas e proantocianidinas (SERRANO-LEÓN *et al.*, 2018; PINTAĆ *et al.*, 2018; TSALI; GOULA, 2018; ZAMBRANO *et al.*, 2019). O princípio da capacidade antioxidante dos polifenóis baseia-se na capacidade do grupo hidroxila fenólico de doar hidrogênio para estabilizar o radical livre, evitando assim a oxidação de lipídios, proteínas e DNA, reduzindo ainda mais os efeitos adversos da oxidação (TSALIA; GOULA, 2018).

Os aerogéis de amido com 5% ECU apresentaram baixos valores de inibição frente os radicais ABTS ($7,7 \pm 0,1\%$) e DPPH ($10,4 \pm 0,8\%$); pode-se considerar que a quantidade de ECU adicionada ao aerogel foi baixa. Em geral, a atividade antioxidante foi maior para os aerogéis de amido adicionados com PEO, e aumentou progressivamente com o aumento da adição de ECU ($p < 0,05$). O aerogel preparado com amido de trigo germinado, PEO e ECU na concentração de 10% (ATG/PEO/ECU 10%) apresentou valores de inibição de $54,0 \pm 0,7\%$ contra o radical DPPH e $30,9 \pm 0,7\%$ contra o radical ABTS (Tabela 6). O aumento da atividade antioxidante em aerogéis desenvolvidos a partir da combinação de amido e PEO podem estar relacionado à estrutura, porosidade e densidade dos aerogéis, promovendo a interação do ECU com os radicais.

Nos últimos anos, vários estudos têm sido relacionados à atividade antioxidante de aerogéis bioativos (FONTES-CANDIA *et al.*, 2019; FONSECA, *et al.*, 2021; OLIVEIRA *et al.*, 2020). O composto quercetina, por exemplo, possui excelente atividade antioxidante, e foi incorporado a aerogéis à base de amido de milho, sendo sugerida a aplicação em embalagens ativas para conservação de alimentos (FRANCO *et al.*, 2018).

Os aerogéis antioxidantes têm potencial para serem uma alternativa verde para o desenvolvimento de embalagens para a indústria alimentícia. Esses materiais, denominados embalagens ativas, possuem múltiplas funções na preservação de alimentos, como proteção por liberação controlada em produtos alimentícios ou no espaço livre (*head-space*) da embalagem (FRANCO *et al.*, 2018; ZHENG, 2021). Assim, os aerogéis bioativos do presente estudo podem ser aplicados como agentes antioxidantes, na formação de embalagens ativas, atuando pela absorção do exsudato e, conseqüentemente, liberando os compostos bioativos presentes no ECU.

Tabela 6- Atividade antioxidante pelos métodos DPPH e ABTS dos aerogéis de amido de trigo germinado (ATG) com e sem PEO, incorporados com extrato de casca de uva (ECU) em diferentes concentrações (5 e 10%).

Aerogéis	Atividade antioxidante (% inibição)	
	ABTS	DPPH
ECU	93,6 ± 0,1 ^a	81,5 ± 0,7 ^a
ATG	ND	ND
ATG/PEO	ND	ND
ATG/ECU 5%	7,7 ± 0,1 ^d	10,4 ± 0,8 ^e
ATG/ECU 10%	30,9 ± 1,5 ^c	24,2 ± 0,1 ^c
ATG/PEO/ECU 5%	33,2 ± 1,0 ^c	18,0 ± 0,1 ^d
ATG/PEO/ECU 10%	54,0 ± 0,7 ^b	30,9 ± 0,7 ^b

Os resultados são expressos como média (n = 3) ± desvio padrão desvio. ^{a,b,c,d} Valores com letras diferentes na mesma coluna são significativamente diferentes (p<0,05). ND: Não detectado.

9.6 Análise de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros FT-IR dos constituintes dos aerogéis (ATG, PEO e ECU) são mostrados na Figura 15a. As bandas em 1093 cm⁻¹ e 949 cm⁻¹ do espectro PEO puro correspondem ao alongamento da ligação C-O da cadeia éter e a banda em 2874 cm⁻¹ é atribuída ao alongamento de -CH₂ (SILVA *et al.*, 2018; 2020). Absorções na região de 3.600–2.700 cm⁻¹ estão associadas a vibrações de deformação axial em átomos de hidrogênio ligados a carbono, oxigênio e nitrogênio (C-H, O-H e N-H). Nos espectros ATG a banda forte em 3284 cm⁻¹ é o resultado da associação polimérica O-H (FONSECA *et al.*, 2021). Nos espectros ECU, uma banda larga em 3279 cm⁻¹ e uma pequena banda em 2933 cm⁻¹ estão relacionadas ao alongamento O-H e C-H, respectivamente. Em 1714, 1615, 1517 e 1340 cm⁻¹, as bandas estão associadas com vibrações de estiramento aromático C-C, COO- e C-C, respectivamente (ETXABIDE *et al.*, 2022).

Bandas características dos constituintes (Figura 15a) foram observadas nos espectros dos aerogéis (Figura 16b). As bandas na faixa de 1140–900 cm⁻¹ são atribuídas às vibrações C-O e C-C dos polissacarídeos. Absorções na região entre 1.500–600 cm⁻¹ estão associadas a vários tipos de vibração: deformações axiais e angulares das ligações C-N, C-C, and C-X. A ausência de algumas bandas características pode ser explicada pelo processo de produção de aerogel. O amido, em particular, é conhecido por ser sensível a mudanças de ordem molecular de

curto alcance, especialmente na faixa de $1200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, onde as vibrações de flexão C-H-O e C-C e vibrações de estiramento C-O são observadas (UBEYITOGULLARI *et al.*, 2018).

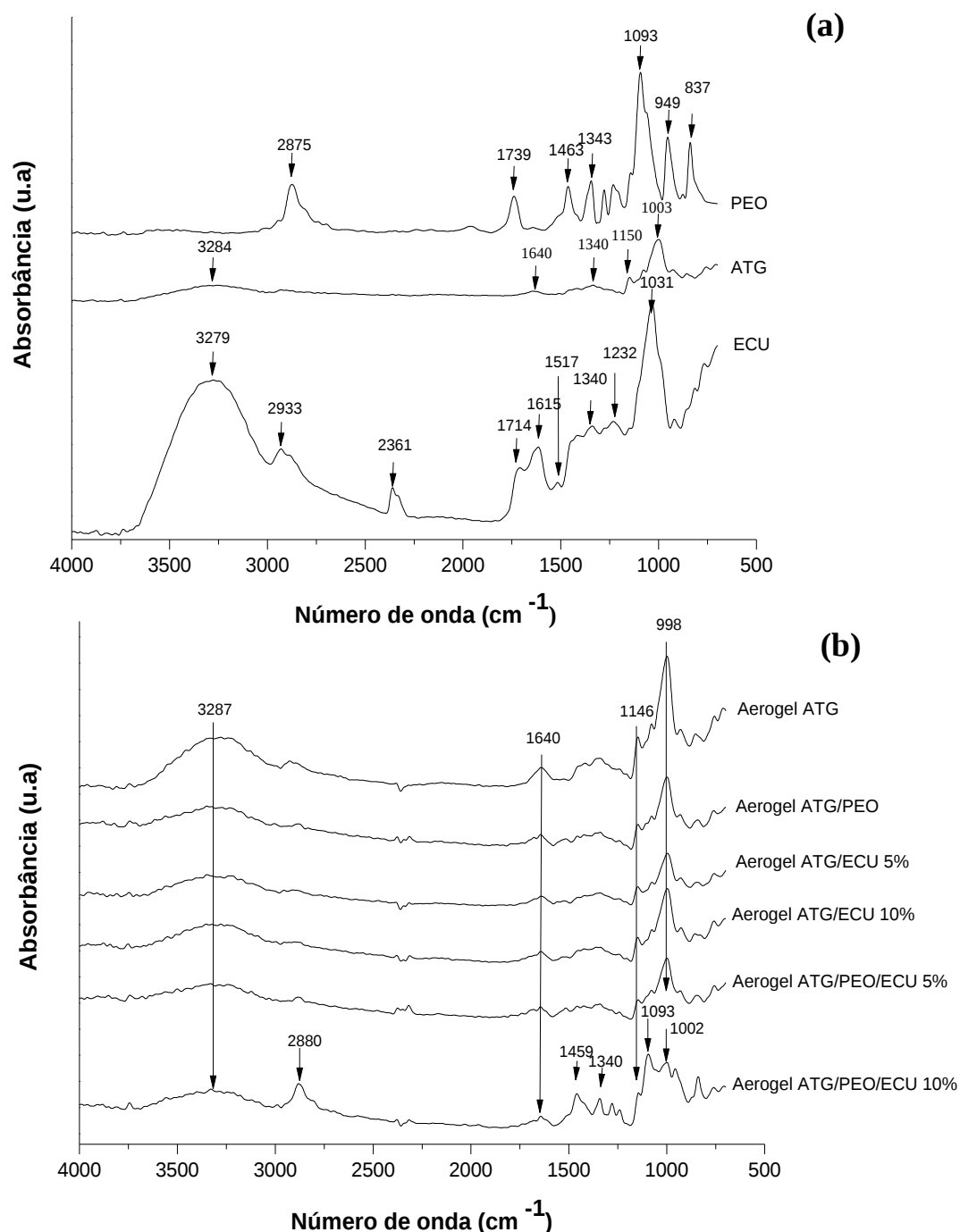


Figura 15 - Espectros FT-IR de amido de trigo germinado: ATG, poli (óxido de etileno) (PEO) e extrato de casca de uva (ECU) (a); e aerogéis de amido com e sem PEO e diferentes concentrações de ECU (5 e 10%) (b).

9.7 Difração de raios-X

A cristalinidade relativa (CR) e o padrão de difração dos aerogéis e seus constituintes (ATG, PEO e ECU) são ilustrados na Figura 16. No difratograma dos constituintes dos aerogéis (Figura 16a), podemos observar que o PEO apresentou picos de difração em $2\theta = 19,1^\circ$, $23,2^\circ$ e CR= 83%; o ATG exibiu uma cristalinidade tipo A, característica de amidos de cereais, em $2\theta = 14,9^\circ$, $16,9^\circ$, $17,7^\circ$ e $22,7^\circ$ e uma CR= 47%; o ECU mostrou um pico em $15,3^\circ$ com CR= de 42%. Os picos e a CR observados também foram observados em outros estudos para o amido Ubeyitogullari; Brahma; Rose; Ciftci (2018), e PEO, Baranzelli *et al.* (2019) e Silva *et al.* (2020).

Os picos relacionados aos compostos puros também foram observados nos difratogramas dos aerogéis (Figura 16b). O aerogel produzido com ATG puro apresentou menor CR= 32% quando comparado à sua matéria-prima (amido: CR= 47%). Após processos de gelatinização durante a produção dos aerogéis, apenas uma pequena parte da cristalinidade das macromoléculas de amido (amilose e amilopectina) é recuperada na retrogradação, e é neste momento que as macromoléculas desenvolvem um grau de cristalinidade, geralmente associado à amilopectina, enquanto a região amorfa é representada pela amilose (UBEYITOGULLARI *et al.*, 2018; BARANZELLI *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2020; FONSECA *et al.*, 2021).

Nos aerogéis produzidos com amido e adição de PEO foi observado um aumento na cristalinidade, o que já era esperado devido ao alto grau de cristalinidade do PEO (CR= 83%). A introdução do bioativo (ECU) também afetou o CR= dos aerogéis, ao contrário do PEO, causando uma diminuição da CR (Figura 16b) que pode estar relacionado ao preenchimento da matriz com o ECU, o que pode impedir a cristalização do polímero, tornando a matriz mais amorfa (OLIVEIRA *et al.*, 2020). A diminuição da cristalinidade é uma característica importante para a liberação controlada de compostos ativos, como ingredientes alimentícios e medicamentos, sendo esta uma das principais aplicações estudadas de aerogéis à base de amido, devido à sua biocompatibilidade e biodegradabilidade (FONTES-CANDIA *et al.*, 2019; FRANCO; MARCO, 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2020; BENITO-GONZÁLEZ *et al.*, 2021), ou seja, uma matriz mais amorfa poderia aprisionar uma

maior quantidade de compostos, bem como facilitar sua liberação no meio. Assim, os aerogéis desenvolvidos no presente estudo apresentam características promissoras como matriz carreadora para esses compostos.

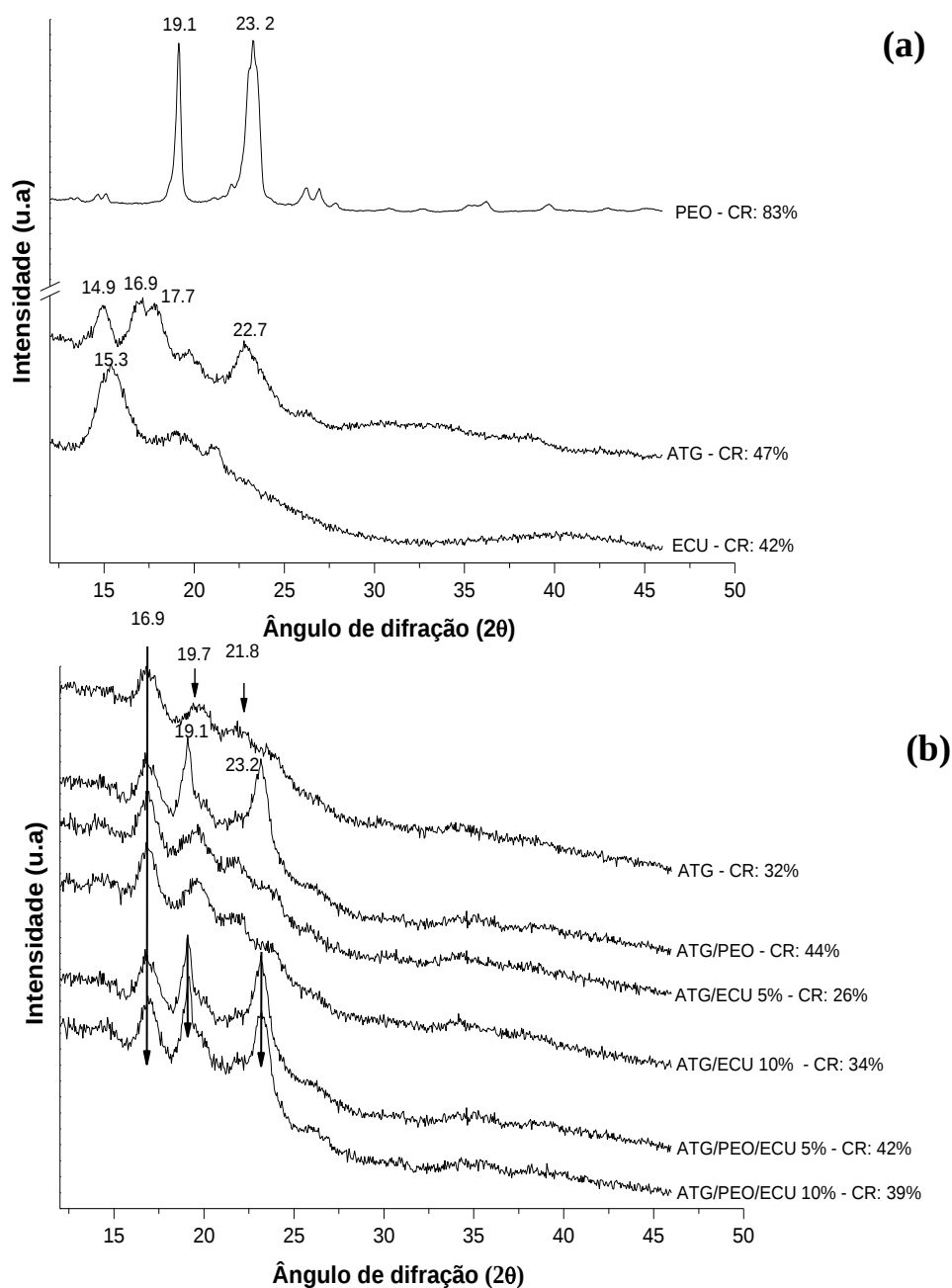


Figura 16 - cristalinidade relativa (CR) e padrão de difração (a) de amido de trigo germinado (ATG), poli (óxido de etileno) (PEO) e extrato de casca de uva (ECU); e (b) aerogéis de amido com e sem PEO e ECU (5 e 10%).

9.8 Liberação *in vitro* do ECU

O perfil de liberação *in vitro* dos compostos de ECU para o meio de simulação de alimentos hidrofílicos (etanol 10%) e hidrofóbicos (etanol 50%) pode ser observado nas Figuras 17a e 17b, respectivamente. A liberação máxima de compostos fenólicos para o meio hidrofílico ocorreu gradativamente em até 120 h (Figura 17a). Para os aerogéis com maior concentração de ECU (10%, p/p) a liberação ocorreu em 24 h, enquanto os aerogéis de amido com 5% de ECU com e sem PEO liberaram o ECU para o meio entre 96 e 120 h, respectivamente. Este resultado já era esperado devido à maior quantidade de extrato (ECU 10%, p/p) nos aerogéis disponível para interagir com o meio.

O ECU apresentou um comportamento diferente no meio hidrofóbico para todos os aerogéis, liberando no máximo 12% dos compostos, atingindo o pico em 216 h (Figura 17b). Amostras com 10% de ECU também liberaram mais compostos do que aquelas com 5% de ECU. Em um estudo anterior, aerogéis à base de amido de milho nativo e aniônico foram produzidos como carreadores para extrato de casca de pinhão e a liberação em meio simulante hidrofílico foi avaliada, obtendo-se a liberação máxima de compostos fenólicos em aproximadamente 46 h (FONSECA *et al.*, 2021). A fim de avaliar a liberação *in vitro* do extrato de biomassa residual de Arundo donax de aerogéis à base de celulose Fontes-Candia; Martinez-Abad; Lopez-Rubio; Martinez-Sanza (2019) expuseram os aerogéis em meio etanol e água. Em água, ocorreu uma liberação mais pronunciada durante os primeiros 25 min, seguindo-se uma liberação bem mais lenta, atingindo o equilíbrio após cerca de 3-4 h, com liberação de aproximadamente 100%.

Concentração do extrato, hidrofiliidade dos componentes, morfologia e densidade são alguns dos parâmetros que podem afetar a cinética de liberação de compostos bioativos. Além disso, em aerogéis com caráter hidrofílico, a rápida taxa de liberação de compostos pode ocorrer devido ao colapso da estrutura em solução aquosa, pela tensão gerada no interior dos poros (PANG *et al.*, 2019; OLIVEIRA *et al.*, 2020).

Aerogéis com 5% ECU (p/p) poderiam ser a melhor escolha para potencial aplicação na formação de embalagens bioativas para prolongar a vida útil de produtos alimentícios em meio hidrofílico, pois foram capazes de liberar os compostos do ECU de forma gradual e completa. Essa tendência também foi observada em outros estudos (OLIVEIRA *et al.*, 2020), em que 10 e 50% de etanol foram utilizados para simular meio hidrofílico e hidrofóbico, respectivamente. Embora o resultado seja positivo, ainda é necessário avaliar o real comportamento do material na matriz alimentar, dada a complexidade da composição dos alimentos e interação com aerogéis e compostos bioativos.

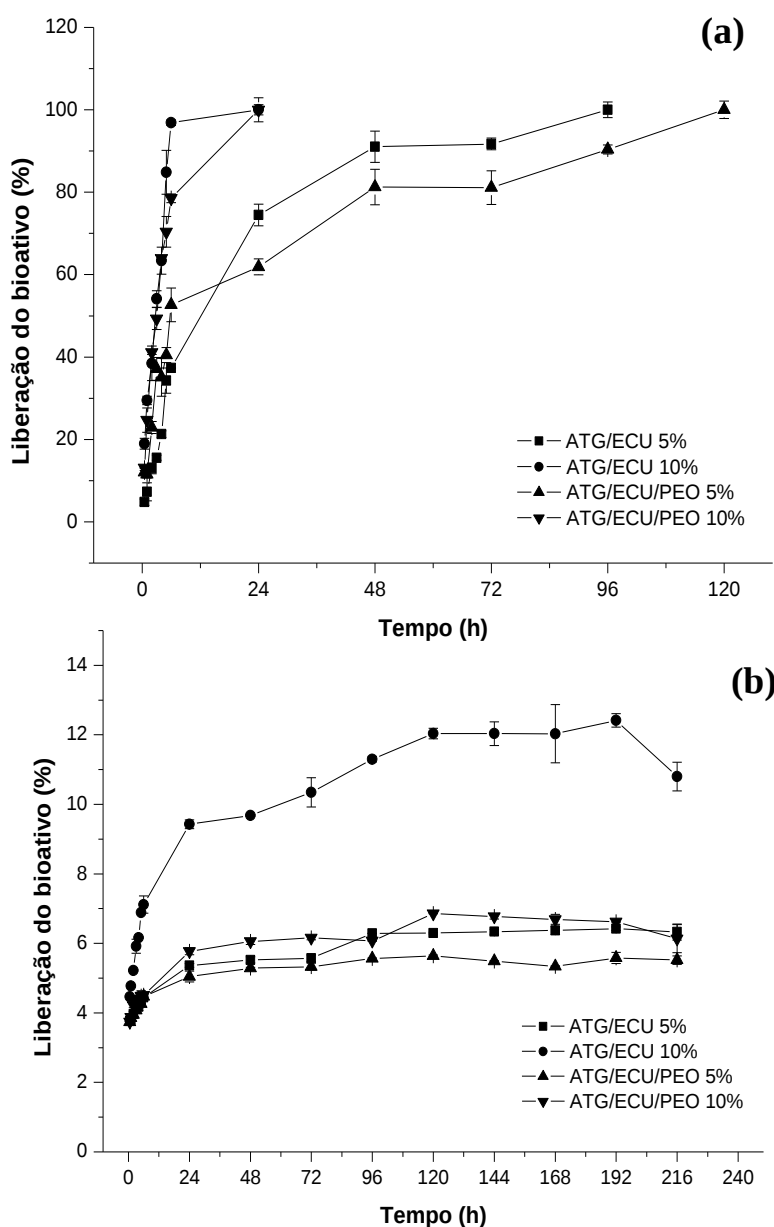


Figura 17 - Cinética de liberação in vitro dos compostos fenólicos do ECU (extrato de casca de uva) em aerogéis para o meio de simulação de (a) alimentos hidrofílicos e (b) hidrofóbicos. (ATG/ECU 5%): amido de trigo germinado com 5% ECU; (ATG/ECU 10%) amido de trigo germinado com 10% ECU; (ATG/PEO/5% ECU) amido de trigo germinado com poli (óxido de etileno) e 5% ECU; (ATG/PEO/10% ECU) amido de trigo germinado com poli (óxido de etileno) e 10% ECU.

10 Conclusão

Aerogéis à base de amido de trigo germinado (ATG) foram produzidos com e sem poli (óxido de etileno) (PEO) e a incorporação de extrato de casca de uva (ECU) proveniente de um resíduo agroindustrial. O ECU apresentou alto teor de compostos fenólicos e antocianinas e alta atividade antioxidante pela inibição de 93,6 e 81,5% dos radicais ABTS e DPPH, respectivamente. Os aerogéis apresentaram densidade baixa (em torno de 0,07 a 0,10 g.cm⁻³) e porosidade acima de 84%. No FT-IR bandas relacionadas a todos os componentes (ATG, PEO e ECU) foram observadas nos aerogéis, os quais também apresentaram alta absorção de água, com valores máximos de 997,5%, sendo considerados excelentes absorvedores de água.

Os aerogéis apresentaram atividade antioxidante pela inibição dos radicais DPPH e ABTS de até 54% e 30% respectivamente, sendo esses valores obtidos para os aerogéis de amido com PEO e 10% de ECU. O perfil de liberação *in vitro* do ECU em meio que simula alimentos hidrofóbicos mostrou que os aerogéis foram capazes de liberar os compostos fenólicos gradualmente. No meio hidrofílico, a liberação completa ocorreu em 120 h para aerogéis contendo PEO e 5% de ECU. Com base nos dados obtidos, os aerogéis à base de amido podem ser explorados como antioxidantes e absorventes de exsudatos para produtos alimentícios, podendo ser aplicados em embalagens para prolongar a vida útil dos alimentos.

11 Considerações finais

Como as aplicações *in situ* dos aerogéis em alimentos ainda são muito limitadas, sugere-se mais estudos baseados na aplicação dos aerogéis como embalagens ativas e biodegradáveis para alimentos. De acordo com os resultados obtidos no estudo os aerogéis de amido com 5% de ECU (p/p) e PEO poderiam ser a melhor escolha para a aplicação em produtos alimentícios em meio hidrofílico, pois estes foram capazes de liberar os compostos do ECU de forma gradual e completa, além disso, apresentaram alta capacidade de absorção de água (952%), e alta atividade antioxidante (33,2 e 18,0%) pela inibição dos radicais ABTS e DPPH, respectivamente. Vale ressaltar que este resultado foi obtido com apenas 5% de ECU na formulação dos aerogéis.

12 Referências

- ABDRABBA, S.; HUSSEIN, S. Chemical composition of pulp, seed and peel of red grape from libya. **Global Journal of Scientific Researches**, v. 3, p. 6-11, 2015.
- ABHARI, N.; MADADLOU, A.; DINI, A. Structure of starch aerogel as affected by crosslinking and feasibility assessment of the aerogel for an anti-fungal volatile release. **Food Chemistry**, v.221, p. 147–152, 2017.
- AGO, M.; FERRER, A.; ROJAS, O. J. Starch-based biofoams reinforced with lignocellulose nanofibrils from residual palm empty fruit bunches: Water sorption and mechanical strength. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, p. 5546-5552, 2016.
- ASTM E2550-11. **Standard Test Method for Thermal Stability by Thermogravimetry**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011. www.astm.org.
- BALEA, Ș. S.; PÂRVU, A. E.; POP, N.; MARÍN, F. Z.; PÂRVU, M. Polyphenolic Compounds, Antioxidant, and Cardioprotective Effects of Pomace Extracts from Fetească Neagră Cultivar. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, v. 2018, p. 1–11, 2018.
- BARANZELLI, J.; KRINGEL, D.H.; COLUSSI, R.; PAIVA, F.F.; ARANHA, B.C.; MIRANDA M.Z.; ZAVAREZE, E.R.; DIAS, A.R.G. Changes in enzymatic activity, technological quality and gammaaminobutyric acid (GABA) content of wheat flour as affected by germination. **LWT- Food Science and Technology**, v. 90, p. 483–490, 2018.
- BARANZELLI, J.; KRINGEL, D.H.; MALLMANN, J.F.; BOCK, E. EL HALAL, S.L.M. PRIETTO, L. ZAVAREZE, E.R. MIRANDA, M.Z. DIAS, A.R.G. Impact of wheat (*Triticum aestivum* L.) germination process on starch properties for application in films. **Starch Stark**, v. 71, 2019.
- BEKIRANOV, T.; BRUINSMA, R.; PINCUS, P. Solution behavior of polyethylene oxide in water as a function of temperature and pressure. *Physical Review E*, v. 55, p. 577, 1997.
- BENITO-GONZÁLEZ, A.; LÓPEZ-RUBIO, A; GALARZA-JIMÉNEZ, P.; MARTÍNEZ-SANZ, M.; Multifunctional cellulosic aerogels from *Posidonia oceanica* waste biomass with antioxidant properties for meat preservation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 185, p. 654–663, 2021.
- BERES, C.; COSTA, G. N. S.; CABEZUDO, I.; DA SILVA-JAMES, N. K.; TELES, A. S. C.; CRUZ, A. P. G.; MELLINGER-SILVA, C.; TONON, R.V.; CABRAL, L.M.C FREITAS, S. P. Towards integral utilization of grape pomace from winemaking process: A review. **Waste Management**, v. 68, p. 581–594, 2017.
- BIDUSKI, B.; SILVA, W.M.F.; COLUSSI, R.; EL HALAL, S.L.M.; LIM, L.T.; DIAS, A.R.G.; ZAVAREZE, E.R. Starch hydrogels: The influence of the amylose content and gelatinization method. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 113, p. 443–449, 2018.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M.E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity, **LWT - Food Science and Technology**, v. 28, p. 25–30, 1995.

BRUNI, G. P.; OLIVEIRA, J. P.; EL HALAL, S. L. M.; FLORES, W. H.; GUNDEL, A.; MIRANDA, M. Z.; ZAVAREZE, E.R. Phosphorylated and Cross-Linked Wheat Starches in the Presence of Polyethylene Oxide and Their Application in Biocomposite Films. **Starch - Stärke**, v. 70, p. 1700192. 2018.

BRUNI, GRAZIELLA PINHEIRO. **Encapsulação de compostos bioativos em matrizes proteicas pela técnica de *electrospinning* para liberação controlada em embalagens de alimentos**. 2019. TESE (Doutorado em Ciência e Tecnologia em Alimentos) - Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2019.

BRUNI, GRAZIELLA PINHEIRO. **Fosfatação e ligação cruzada de amido de trigo e suas aplicações em filmes compósitos usando poli (óxido de etileno)**. 2016. DISSERTAÇÃO (Mestrado em Ciência e Tecnologia em Alimentos) - Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.

BURBA, C.M.; FRECH, R.; GRADY, B. Stretched PEO–LiCF₃SO₃ films: polarized IR spectroscopy and X-ray diffraction, **Electrochim. Acta**, v. 53 p. 1548–1555, 2007.

CAMANI, P. H.; GONÇALO, M. G. M.; BARBOSA, R. F. S.; ROSA, D. S. Comprehensive insight of crosslinking agent concentration influence on starch-based aerogels porous structure. **Journal of Applied Polymer Science**, v.138, p.50863, 2021.

CHANDRA, D.; LEE, J. S.; CHOI, H. J.; KIM, J. G. Effects of Packaging on Shelf Life and Postharvest Qualities of Radish Roots during Storage at Low Temperature for an Extended Period. **Journal of Food Quality**, v.1, p. 1–12, 2018.

CHANG, C.; ZHANG, L. Cellulose-based hydrogels: present status and application prospects. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 40–53, 2011.

CHEN, Q.; YU, H.; WANG, L.; ABDIN, Z.; CHEN, Y.; WANG, J.; CHEN, X. Recent progress in chemical modification of starch and its applications. **Royal Society of Chemistry**, v. 5, p. 67459, 2015.

CHEN-YANG, Y.W.; WANG, Y.L.; CHEN, Y.T.; LI, Y.K.; CHEN, H.C.; CHIU, H.Y. Influence of silica aerogel on the properties of polyethylene oxide-based nanocomposite polymer electrolytes for lithium battery. **Journal of Power Sources**, v. 182, p. 340–348, 2008.

CORRÊA, R. C. G.; HAMINIUK, C. W. I.; BARROS, L.; DIAS, M. I.; CALHELHA, R. C.; KATO, C. G.; CORREA, V.G.; PERALTA, R.M.; FERREIRA, I. C. F. R. Stability and biological activity of Merlot (*Vitis vinifera*) grape pomace phytochemicals after simulated in vitro gastrointestinal digestion and colonic fermentation. **Journal of Functional Foods**, v. 36, p. 410–417, 2017.

CRUZ, E. P.; FONSECA, L. M.; RADÜNZ, M.; SILVA, F. T.; GANDRA, E. A.; ZAVAREZE, E.R.; BORGES, C. D. Pinhão coat extract encapsulated in starch ultrafine fibers: Thermal, antioxidant, and antimicrobial properties and in vitro biological digestion. **Journal of Food Science**, v. 86(7), p. 2886–2897. 2021.

DEMITRI, C.; SCALERA, F.; MADAGHIELE, M.; SANNINO, A.; MAFFEZZOLI, A. Potential of cellulosebased superabsorbent hydrogels as water reservoir in agriculture. **International Journal of Polymer Science**, v. 2013, p. 1–6, 2013.

DIAMOND, L. W.; AKINFIEV, N. N. Solubility of CO₂ in water from –1.5 to 100 °C and from 0.1 to 100 MPa: Evaluation of literature data and thermodynamicmodelling. **Fluid Phase Equilibria**, v. 208, p. 265–290. 2003.

DING, C.; ZHAO, L.; LIU, F.; CHENG, J.; GU, J.; DAN, S.; LIU, C.; QU, X.; YANG, Z. Dually Responsive Injectable Hydrogel Prepared by In Situ Cross-Linking of Glycol Chitosan and Benzaldehyde-Capped PEO-PPO-PEO. **Biomacromolecules**, v.1, p. 1043–1051, 2010.

DOGENSKI, M.; NAVARRO-DÁAZ, J.H.; DE OLIVEIRA, V. J.; FERREIRA, S. R. S. Properties of starch-based aerogels incorporated with agar or microcrystalline cellulose. **Food Hydrocolloids**, v.108, p. 106033, 2020.

DRUEL, L.; BARDL, R.; VORWERG, W.; BUDTOVA, T. Starch aerogels: a member of the family of thermal superinsulating materials. **Biomacromolecules**, v. 18, p. 4232–4239, 2017.

EL-NAGGAR, M.E.; ABDELGAWAD, A.M.; TRIPATHI, A.; ROJAS, O.J. Curdlan cryogels reinforced with cellulose nanofibrils for controlled release. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 5754–5761, 2017.

EL-NAGGAR, M.E.; OTHMAN, S.I.; ALLAM, A.A.; MORSY, O.M. Synthesis, drying process and medical application of polysaccharide-based aerogels. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 145, p. 1115–1128, 2020.

ETXABIDE, A.; YANG, Y.; MATÉ, J. I.; CABA, K.; KILMARTIN, P. A. Developing active and intelligent films through the incorporation of grape skin and seed tannin extracts into gelatin. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 33, p. 100896, 2022.

FERNÁNDEZ-MAR, M. I.; MATEOS, R.; GARCÍA-PARRILLA, M. C.; PUERTAS, B.; CANTOS-VILLAR, E. Bioactive compounds in wine: Resveratrol, hydroxytyrosol and melatonin: A review. **Food Chemistry**, v.130, p. 797–813, 2012.

FONSECA, L. M.; SILVA, F. T.; BRUNI, G. P.; BORGES, C. D.; ZAVAREZE, E. R.; DIAS, A. R. G. Aerogels based on corn starch as carriers for pinhão coat extract (*Araucaria angustifolia*) rich in phenolic compounds for active packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.169, p. 362–370, 2021.

FONSECA, L.M.; CRUXEN C.E.S.; BRUNI, G.P.; FIORENTINI, A.M.; ZAVAREZE, E.R.; LIM, L.T.; DIAS, A.R.G. Development of antimicrobial and antioxidant electrospun soluble potato starch nanofibers loaded with carvacrol. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 139, p. 1182–1190, 2019.

FONSECA, L.M.; SILVA, F.T.; ANTUNES, M.D.; EL HALAL, S.L.M.; LIM, L.T.; DIAS, A.R.G. Aging time of soluble potato starch solutions for ultrafine fibers formation by electrospinning. **Starch-Stark**, v. 7, p. 1800089, 2019.

FONTES-CANDIA, C.; ERBOZ, E.; MARTINEZ-ABAD, A.; LOPEZ-RUBIO, A.; MARTINEZ-SANZA, M. Superabsorbent food packaging bioactive cellulose-based aerogels from *Arundo donax* waste biomass. **Food Hydrocolloids**, v.96, p. 151–160, 2019.

FRANCO, P.; MARCO, I. Supercritical CO₂ adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs into biopolymer aerogels. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 36, p. 40–53, 2020.

FRANCO, P.; ALIAKBARIAN, B.; PEREGO, P.; REVERCHON, E.; MARCO, I. Supercritical adsorption of quercetin on aerogels for active packaging applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, (44), p. 15105–15113, 2018.

FREITAS, T.B.; SANTOS, C.H.K.; SILVA, M.V.; SHIRAI, M.A.; DIAS, M.I.; BARROS, L.; BARREIRO, M.F.; FERREIRA I.C.F.R.; GONÇALVES, O.H.; LEIMANN, F.V. Antioxidants extraction from Pinhão (*Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze) coats and application to zein films, **Food Packaging and Shelf Life**, v. 15, p. 28–34, 2018.

GANESAN, K.; BUDTOVA, T.; RATKE, L.; GURIKOV, P.; BAUDRON, V.; PREIBISCH, I.; NIEMEYER, P.; SMIRNOVA, I.; MILOW, B. Review on the production of polysaccharide aerogel particles. **Materials**, v.11, p. 2144, 2018.

GARCÍA-GONZÁLEZ, C. A.; JIN, M.; GERTH, J.; ALVAREZ-LORENZO, C.; SMIRNOVA, I. Polysaccharide-based aerogel microspheres for oral drug delivery. **Carbohydrate Polymers**, v. 117, p. 797–806, 2015.

GARCÍA-GONZÁLEZ, C. A.; SMIRNOVA, I. Use of supercritical fluid technology for the production of tailor-made aerogel particles for delivery systems. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.79, p. 152–158, 2013.

GARCÍA-GONZÁLEZ, C.A.; ALNAIEF, M.; SMIRNOVA, I. Polysaccharide-based aerogels-Promising biodegradable carriers for drug delivery systems. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p.1425-1438, 2011.

GARCIA-GONZALEZ, C.A.; CAMINO-REY, M.C.; ALNAIEF, M.; ZETZL, C.; SMIRNOVA, I. Supercritical drying of aerogels using CO₂: effect of extraction time on the end material textural properties. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 66, p. 297–306, 2012.

GENG, H. A facile approach to light weight, high porosity cellulose aerogels. **International Journal of Biological Macromolecules**, v, 118, p. 921–931, 2018.

GOMES, T. M.; TOALDO, I. M.; HAAS, I. C. S.; BURIN, V. M.; CALIARI, V.; LUNA, A. S.; GOES, S.J.; BORDIGNON-LUIZ, M. T. Differential contribution of grape peel, pulp, and seed to bioaccessibility of micronutrients and major polyphenolic compounds of red and white grapes through simulated human digestion. **Journal of Functional Foods**, v. 52, p. 699–708, 2019.

GONDALIYA, N.; KANCHAN, D.K.; P. SHARMA, P. JOGE. Structural and conductivity studies of poly (ethylene oxide)-silver triflate polymer electrolyte system. **Materials Sciences and Applications**, v. 2, p. 1639–1643, 2011.

HOFFMAN, A.S. Hydrogels for biomedical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 64, p.18–23, 2012.

JARA-PALACIOS, M. J.; HERNANZ, D.; CIFUENTES-GOMEZ, T.; ESCUDERO-GILETE, M. L.; HEREDIA, F. J.; SPENCER, J. P. E. Assessment of white grape pomace from winemaking as source of bioactive compounds, and its antiproliferative activity. **Food Chemistry**, v.183, p.78–82, 2015.

JELLEY, R. E.; LEE, A. J.; ZUJOVIC, Z.; VILLAS-BOAS, S. G.; BARKER, D.; FEDRIZZI, B. First use of grape waste-derived building blocks to yield antimicrobial materials. **Food Chemistry**, v.370, p. 131025, 2022.

KIM, C.H.; YOUN, H.J.; LEE, H.L. Preparation of cross-linked cellulose nanofibril aerogel with water absorbency and shape recovery. **Cellulose**, v. 22, p. 3715–3724, 2015.

KIM, H.M.; NOH, Y.J.; YU, J.; KIM, S.Y.; YOUN. J.R. Silica aerogel/polyvinyl alcohol (PVA) insulation composites with preserved aerogel pores using interfaces between the superhydrophobic aerogel and hydrophilic PVA solution. **Composites Science and Technology**, v. 75, p. 39–45, 2015.

KISTLER, S. S. Coherent Expanded-Aerogels. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 36(1), p. 52–64, 1931.

KRINGEL, D.H.; BARANZELLI, J.; SCHÖFFER, J.N.; HALAL, S.L.M.; MIRANDA, M.Z.; DIAS, A.R.G.D.; ZAVAREZE, E.R. Germinated Wheat Starch as a Substrate to Produce Cyclodextrins: Application in Inclusion Complex to Improve the Thermal Stability of Orange Essential Oil. **Starch- Stärke**, v.72, p. 1900083, 2020.

LACHMAN, J.; HEJTMÁNKOVÁ, A.; HEJTMÁNKOVÁ, K.; HORNÍČKOVÁ, Š.; PIVEC, V.; SKALA, O.; DEDINA, M.; PŘIBYL, J. Towards complex utilisation of winemaking residues: Characterisation of grape seeds by total phenols, tocopherols and essential elements content as a by-product of winemaking. **Industrial Crops and Products**, v. 49, p. 445–453, 2013.

LÁZÁR, I.; FÁBIÁN, I. A Continuous Extraction and Pumpless Supercritical CO₂ Drying System for Laboratory-Scale Aerogel Production. **Gels**, v. 2, p. 26, 2016.

LEE, S. Y.; BANG, S.; KIM, S.; JO, S. Y.; KIM, B-C.; HWANG, Y.; NOH, I. Synthesis and in vitro characterizations of porous carboxymethyl cellulose-poly(ethylene oxide) hydrogel film. **Biomaterials Research**, v.19, p. 1-5, 2015.

LENN, G. M.; IRVING, D. W. Starch-based microcellular foams. **American Association of Cereal Chemists**, v. 72, p. 155–161. 1995.

LI, W.; GAO, J.; WU, G.; ZHENG, J.; OUYANG, S.; LUO, K.; ZHANG, G.; Physicochemical and structural properties of A- and B-starch isolated from normal and waxy wheat: Effects of lipids removal Physicochemical and structural properties of A- and B-starch isolated from normal and waxy wheat: Effects of lipids removal. **Food Hydrocolloids**, v. 60, p. 364-373, 2016.

LI, X.; LU, Y.; HOU, T.; ZHOU, J.; YANG, B. Centrifugally spun ultrafine starch/PEO fibers as release formulation for poorly water soluble drugs . **Micro & Nano Letters**, v.13, p.1-5, 2018.

LIU, S.W. QI W.; WEI, SP.; CUI, ZR.; NIE, MH.; DU, QY. L. Hydrophobic silica aerogel derived from wheat husk ash by ambient pressure drying. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.78, p. 60–6, 2016.

MANCA, M. L.; MARONGIU, F.; CASTANGIA, I.; CATALÁN-LATORRE, A.; CADDEO, C.; BACCHETTA, G.; ENNAS, G.; ZARU, M.; FADDA, A.M.; MANCONI, M. Protective effect of grape extract phospholipid vesicles against oxidative stress skin damages. **Industrial Crops and Products**, v.83, p.561–567, 2016.

MARCO, I.; REVERCHON, E. Starch aerogel loaded with poorly water-soluble vitamins through supercritical CO₂ adsorption. **Chemical Engineering Research and Design**, v.119, p. 221–230, 2017.

MARCO, I.; RIEMMA, S.; IANNONE, R. Life cycle assessment of supercritical impregnation: Starch aerogel+ α -tocopherol tablets. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 143, p. 305–312, 2019.

MEREDITH, P.; POMERANZ, Y. Sprouted grain. In: POMERANZ, Y. (Ed.). **Advances in cereal science and technology**. Saint Paul: A.A.C.C, 1985. v. 7, p. 239-320.

MIMICA–DUKIĆ, N.; LESJAK, M. Solvent selection for efficient extraction of bioactive compounds from grape pomace. **Industrial Crops & Products**, v. 111, p. 379–390, 2018.

MORSI, M.A.; RAJEH, A.; AL-MUNTASER, A.A. Reinforcement of the optical, thermal and electrical properties of PEO based on MWCNTs/Au hybrid fillers: nanodielectric materials for organoelectronic devices, **Composites Part B: Engineering**, v. 173, p.106957, 2019.

MUÑOZ-ESPADA, A. C.; WOOD, K. V.; BORDELON, B.; WATKINS, B. A. Anthocyanin Quantification and Radical Scavenging Capacity of Concord, Norton, and Marechal Foch Grapes and Wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 6779–6786, 2004.

NIKMARAMA, N.; BUDARAJUC, S.; BARBAD, F.J.; LORENZOE, J.M.; COXC, R. B.; MALLIKARJUNANC, K.; ROOHINEJADC, S. Application of plant extracts to improve the shelf-life, nutritional and health-related properties of ready-to-eat meat products. **Meat Science**, v. 145 p. 245–255, 2018.

NING, Y.; CUI, BO.; YUAN, C.; ZOU, Y.; LIU, W.; PAN, Y. Effects of konjac glucomannan on the rheological, microstructure and digestibility properties of debranched corn starch. **Food Hydrocolloids**, v. 100, p. 105342, 2020.

OLAERTS, H.; COURTIN, C. M. Impact of Preharvest Sprouting on Endogenous Hydrolases and Technological Quality of Wheat and Bread: A Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 17, p. 698–713., 2018.

OLIVEIRA, D. A.; SALVADOR, A. A.; SMÂNIA, A.; SMÂNIA, E. F. A.; MARASCHIN, M.; FERREIRA, S. R. S. Antimicrobial activity and composition profile of grape (*Vitis vinifera*) pomace extracts obtained by supercritical fluids. **Journal of Biotechnology**, v.164, p. 423–432, 2013.

OLIVEIRA, D.A. Caracterização fitoquímica e biológica de extratos obtidos de bagaço de uva (*Vitis Vinifera*) das variedades Merlot e Syrah, Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de pós graduação em engenharia de alimentos, Florianópolis, 2010.

OLIVEIRA, J. P.; BRUNI, G. P.; FONSECA, L. M.; SILVA, F. T.; ROCHA, J. C.; ZAVAREZE, E.R. Characterization of aerogels as bioactive delivery vehicles produced through the valorization of yerba-mate (*Ilex paraguariensis*). **Food Hydrocolloids**, p. 105931, 2020.

OLIVEIRA, J.P.; BRUNI, G.P.; FABRA, M.J.; ZAVAREZE, E.R.; LOPEZ RUBIO, A.; MARTÍNEZ-SANZ, M. Development of food packaging bioactive aerogels through the valorization of *Gelidium sesquipedale* seaweed. **Food Hydrocolloids**, v. 89 p. 337–350, 2019a.

OLIVEIRA, J.P.; BRUNI, G.P.; EL HALAL, S.L.M.; BERTOLDI, F.C.; DIAS, A.R.G.; ZAVAREZE, E.R. Cellulose nanocrystals from rice and oat husks and their application in aerogels for food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 124, p. 175–184, 2019b.

OMIDIAN, H.; PARK, K. Swelling agents and devices in oral drug delivery. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 18(2), p. 83–93, 2008.

OTERO-PAREJA, M.J.; CASAS, L.; FERNÁNDEZ-PONCE, M.T.; MANTELL, C.; MARTÍNEZ, E.O.J. Green Extraction of Antioxidants from Different Varieties of Red Grape Pomace. **Molecules**, v. 20, p. 9686-9702, 2015.

PANG, L.; GAO, Z.; FENG, H.; WANG, Q. Cellulose based materials for controlled release formulations of agrochemicals: A review of modifications and applications. **Journal of Controlled Release**, v. 316, p. 105–115, 2019.

PAULSEN, G. M.; AULD, A. S. Preharvest sprouting of cereals. 479 Benech-Arnold R.L.; Sánchez R.A. ed, Handbook of seed physiology applications 480 to agriculture. New York: Food Products Press, 2004.

PEREIRA, A.G.B.; PAULINO, A.T.; NAKAMURA, C.V.; BRITTA, E.A.; RUBIRA, A.F.; MUNIZ, E.C. Effect of starch type on miscibility in poly (ethylene oxide)(PEO)/starch blends and cytotoxicity assays. **Materials Science and Engineering C**, v.31, p. 443–451, 2011.

PING, L.; BROSSE, N.; CHRUSCIEL, L.; NAVARRETE, P.; PIZZI, A. Extraction of condensed tannins from grape pomace for use as wood adhesives. **Industrial Crops and Products**, v. 33, p. 253–257, 2011.

PINTAĆ, D.; MAJKIĆA, T.; TOROVIĆ, L.; ORČIĆA, D.; BEARA, I.; SIMIN, M.; Solvent selection for efficient extraction of bioactive compounds from grape pomace. **Industrial Crops and Products**, v. 111, p.379–390, 2018.

POPINIGIS, F. **Fisiologia da semente**. Brasília: AGIPLAN, 1985, 289p.

PORTO, M.D.A.; SANTOS, J.P.; H. H.; BRUNI, G.P.; FONSECA, L.M.; ZAVAREZE, E.R.; DIAS, A.R.G. Immobilization of α -amylase in ultrafine polyvinyl L.M. alcohol (PVA) fibers via electrospinning and their stability on different substrates. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 126, p. 834–841, 2019.

RABEK, J. F. Experimental methods in polymer chemistry: Applications of wide-angle X-ray diffraction (WAXD) to the study of the structure of polymers. **Experimental Chichester: Wiley Interscience**, 1980.

ROBITZER, M.; RENZO, F. D.; QUIGNARD, F. Natural materials with high surfasse area. Physisorption methods for the characterization of the texture and surfasse of polysaccharide aerogels. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.140, p. 9–16, 2011.

SELANI, M. M.; CONTRERAS-CASTILLO, C. J.; SHIRAHIGUE, L. D.; GALLO, C. R.; PLATA-OVIEDO, M.; MONTES-VILLANUEVA, N. D. Wine industry residues extracts as natural antioxidants in raw and cooked chicken meat during frozen storage. **Meat**, v. 88, 397-403, 2011.

SERRANO-LEÓN, J. S.; BERGAMASCHI, K.B.; YOSHIDA, C.M.P.; SALDAÑA. E.; SELANI, M.M.; RIOS-MERA, J.D.; ALENCAR, S.M.; CONTRERAS CASTILLO, C.J. Chitosan active films containing agro-industrial residue extracts for shelf life extension of chicken restructured product. **Food Research International**, v. 108, p. 93-100, 2018.

SETTE, P.; FERNANDEZ, A.; SORIA, J.; RODRIGUEZ, R.; SALVATORI, D.; MAZZA, G. Integral valorization of fruit waste from wine and cider industries. **Journal of Cleaner Production**, v. 242, p. 118486, 2019.

SILVA, F.T.; CUNHA K.F.; FONSECA, L.M.; ANTUNES, M.D.; EL HALAL, S.L.M.; FIORENTINI, A.M.; ZAVAREZE, E.R.; DIAS, A.R.G. Action of ginger essential oil (*Zingiber officinale*) encapsulated in proteins ultrafine fibers on the antimicrobial control *in situ*. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 118, p. 107–115, 2018.

SILVA, F.T.; OLIVEIRA, J.P.; FONSECA, L.M.; BRUNI, G.P.; ROSA ZAVAREZE, E.; DIAS, A. R. G. Physically cross-linked aerogels based on germinated and non-germinated wheat starch and PEO for application as water absorbers for food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 155, p. 6-13, 2020.

SIMÓN-HERRERO, C.; PECO, N.; ROMERO, A. ; VALVERDE, J.L.; SÁNCHEZ-SILVA, L. PVA/nanoclay/graphene oxide aerogels with enhanced sound absorption properties. **Applied Acoustics**, v.156, p. 40–45, 2019.

SIROHI, R.; TARAFDAR, A.; SINGH, S.; NEGI, T.; KUMAR GAUR, V.; GNANSOUNOU, E.; BHARTIRAJA, B. Green processing and biotechnological potential of grape pomace: Current trends and opportunities for sustainable biorefinery. **Bioresource Technology**, v. 314, p. 123771, 2020.

SMIRNOVA, I.; GURIKOV, P. Aerogels in Chemical Engineering: Strategies Toward Tailor-Made Aerogels. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 8, p. 307–334, 2017.

SMIRNOVA, I.; GURIKOV, P. Aerogel production: Current status, research directions, and future Opportunities. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 134, p. 228–233, 2018.

SNIGDHA, S.; KALARIKKAL, N.; THOMAS, S.; RADHAKRISHNAN, E. K. Laponite® clay/poly(ethylene oxide) gel beads for delivery of plant growth-promoting rhizobacteria. **Bulletin of Materials Science**, v. 44(2) p.2-7, 2021.

SOGUT, E; SEYDIM, A.C. The effects of Chitosan and grape seed extract based edible films on the quality of vacuum packaged chicken breast fillets. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 18, p. 13–20, 2018.

SOUZA, A. C.; DIAS, A. M. A.; SOUSA, H. C.; TADINI, C. C. Impregnation of cinnamaldehyde into cassava starch biocomposite films using supercritical fluid technology for the development of food active packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, p. 830–837, 2014.

SUN, X.; WEI, X.; ZHANG, J.; GE, Q.; LIANG, Y.; JU, Y.; ZHANG, A.; MA, T.; FANG, Y. Biomass estimation and physicochemical characterization of winter vine prunings in the Chinese and global grape and wine industries. **Waste Management**, v.104, p. 119-129, 2020.

SWAIN, B. T.; HILLIS, W. E. The phenolic constituents of *Prunus domestica*. I. The quantitative analysis of phenolic constituents. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.10, p. 63–68, 1959.

TANG, L.S.; YANG, J.; BAO, R.Y.; LIU, Z.Y.; XIE, B.H.; YANG, M.B.; YANG, W. Polyethylene glycol/graphene oxide aerogel shape-stabilized phase change materials for photo-to thermal energy conversion and storage via tuning the oxidation degree of graphene oxide. **Energy Conversion and Management**, v.146, p. 253–264, 2017.

TEO, N.; GU, Z.; JANA, S.C.; Polyimide-based aerogel foams, via emulsion-templating. **Polymer**, v. 157, p. 95–102, 2018.

TKALEC, G., KNEZ, Ž., NOVAK, Z. Formation of polysaccharide aerogels in ethanol. **RSC Advances**, v.5, p. 77362–77371, 2015b.

TOALDO, I. M.; FOGOLARI, O.; PIMENTEL, G. C.; GOIS, J. S.; BORGES, D. L. G.; CALIARI, V.; BORDIGNON-LUIZ, M. Effect of grape seeds on the polyphenol bioactive content and elemental composition by ICP-MS of grape juices from *Vitis labrusca* L. **LWT - Food Science and Technology**, v. 53(1), p. 1- 8, 2013.

TOURNOUR, H.H.; SEGUNDO, M.A.; MAGALHÃES, L.M.; BARREIROS, L.; QUEIROZ, J.; CUNHA, L.M. Valorization of grape pomace: Extraction of bioactive phenolics with antioxidant properties. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 397-406, 2015.

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.

- UBEYITOGULLARI, A.; BRAHMA, S.; ROSE, D.J.; CIFTCI, O. In vitro digestibility of nanoporous wheat starch aerogels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, p. 9490–9497, 2018.
- UBEYITOGULLARI, A.; CIFTCI, O. N. Generating phytosterol nanoparticles in nanoporous bioaerogels via supercritical carbon dioxide impregnation: Effect of impregnation conditions. **Journal of Food Engineering**, v. 207, p. 99–107. 2017.
- UBEYITOGULLARI, A.; CIFTCI, O. N. In vitro bioaccessibility of novel low-crystallinity phytosterol nanoparticles in non-fat and regular-fat foods. **Food Research International**, v.123, p.27-35, 2019a.
- UBEYITOGULLARI, A.; CIFTCI, O.N. Formation of nanoporous aerogels from wheat starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 147, p. 125-132, 2016.
- UBEYITOGULLARI, A.; MOREAU, R.; ROSE, D. J.; ZHANG, J.; CIFTCI, O. N. Enhancing the Bioaccessibility of Phytosterols Using Nanoporous Corn and Wheat Starch Bioaerogels. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 1, p. 1700229, 2019b.
- UNUSAN, N. Proanthocyanidins in grape seeds: An updated review of their health benefits and potential uses in the food industry. **Journal of Functional Foods**, v.67,p. 103861, 2020.
- VAUZOUR, D.; RODRIGUEZ-MATEOS, A.; CORONA, G.; ORUNA-CONCHA, M.J.; SPENCER, J.P.E. Polyphenols and human health: prevention of disease and mechanisms of action. **Nutrients**, v. 2, p. 1106–1131, 2010.
- VERMA, N.K; KHARE, P. VERMA, N. Synthesis of iron-doped resorcinol formaldehyde-based aerogels for the removal of Cr (VI) from water. **Green Process Synthesis**, v.4, p. 37-46, 2015.
- WANG, L.; HAI-BO, Z.; ZHIGUO, L.; SHIMEI, XU.; YU-ZHONG, W. On controlling aerogel microstructure by freeze casting. **Composites Part B: Engineering**,v. 173, p.107036, 2019b.
- WANG, S.; LUO, H.; ZHANG, J.; ZHANG, Y.; HE, Z.; WANG, S. Alkali-induced changes in functional properties and in vitro digestibility of wheat starch: the role of surface proteins and lipids. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 16, p. 3636–3643, 2014.
- WANG, Y., CHEN, X., KUANG, Y., XIAO, M., SU, Y., JIANG, F. Microstructure and filtration performance of konjac glucomannan-based aerogels strengthened by wheat straw. **International Journal of Low Carbon Technologies**, v. 13, p. 67–75, 2018a.
- WANG, Y.; GUO, J.; WANG, C.; LI, Y.; BAI, Z.; LUO, D.; HU, Y.; CHEN, S. Effects of konjac glucomannan and freezing on thermal properties, rheology, digestibility and microstructure of starch isolated from wheat dough. **LWT- Food Science and Technology**, v. 177, p. 114588, 2023.
- WANG, Y.; SU, Y.; WANG, W.; FANG, Y.; RIFFAT, S.B .; JIANG, F. The advances of polysaccharide-based aerogels: preparation and potential application. **Carbohydrate Polymers**, v. 226, p. 115242, 2019a.

WANG, Y.; WU, K.; XIAO, M.; RIFFAT, S.B.; SU, Y. JIANG, F. Thermal conductivity, structure and mechanical properties of konjac glucomannan/starch based aerogel strengthened by wheat straw. **Carbohydrate Polymers**, v. 197, p. 284–291, 2018b.

XIA, EQ.; DENG, GF.; GUO, Y.-J.; LI, HB. Biological Activities of Polyphenols from Grapes. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 11, p. 622–646.

ZAMBRANO, C; KEREKES, E.B; KOTOGÁN, A; PAPPA, T; VÁGVÖLGYIA, C; KRISCHC, J; TAKÓ, M. Antimicrobial activity of grape, apple and pitahaya residue extracts after carbohydrase treatment against food-related bacteria. **LWT - Food Science and Technology**, v.100, p. 416–425, 2019.

ZAMORA-SEQUEIRA, R.; ARDÃO, I.; STARBIRD, R.; GARCÍA-GONZALEZ, C.A. Conductive nanostructured materials based on poly-(3,4 ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and starch/k-carrageenan for biomedical applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 189, p. 304-312, 2018.

ZENG, B.; WANG X.; BYRNE, N. Development of cellulose based aerogel utilizing waste denim- a morphology study. **Carbohydrate Polymers**, v. 205 p. 1–7, 2019.

ZHANG, S.; FENG, J.; FENG, J.; JIANG, Y. Formation of enhanced gelatum using ethanol/water binary medium for fabricating chitosan aerogels with high specific surface area. **Chemical Engineering Journal**, v.309, p. 700-707, 2017.

ZHAO, S.; MALFAIT, W. J.; GUERRERO-ALBURQUERQUE, N.; KOEBEL, M. M.; NYSTRÖM, G. Biopolymer Aerogels and Foams: Chemistry, Properties, and Applications. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 57, p. 7580–7608, 2018.

ZHENG. Q.; TIAN. Y.; YE, F.; ZHOU, Y.; ZHAO, G. Fabrication and application of starch-based aerogel: Technical strategies. **Trends in Food Science & Technology**, v.99, p. 608-620, 2020.

ZHU, F. Starch based aerogels: production, properties and applications. **Trends In Food Science & Technology**, v. 89, p.1–10, 2019.

ZHU, F.; DU, B.; ZHENG, L.; LI, J. Advance on the bioactivity and potential applications of dietary fibre from grape pomace. **Food Chemistry**, v. 186, 207–212, 2015.