RESSALVA

Atendendo solicitação do autor,
o texto completo desta tese será
disponibilizado somente a partir
de 16/02/2027

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus de São José do Rio Preto

MICAEL JOSÉ DE ALMEIDA

Impactos da Termossonicação em Uvas Bordô e Caracterização Reológica de Variedades de Uva Cultivadas no Brasil

São José do Rio Preto
2025

MICAEL JOSÉ DE ALMEIDA

Impactos da Termossonicação em Uvas Bordô e Caracterização Reológica de Variedades de Uva Cultivadas no Brasil

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Alimentos, Nutrição e Engenharia de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Área de Ciência de Alimentos.

Orientador: Dr. Javier Telis Romero

Coorientadora: Dra. Ellen Silva Lago Vanzela.

São José do Rio Preto

2025

D279i

De Almeida, Micael José

Impactos da Termossonicação em Uvas Bordô e Caracterização Reológica de Variedades de Uva Cultivadas no Brasil / Micael José De Almeida. -- , 2025

124 f. : il., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto,

Orientador: Javier Telis Romero

Coorientadora: Ellen Silva Lago Vanzela

1. Uvas. 2. Ultrassom. 3. Termossonicação. 4. Antocianinas. 5. Comportamento reológico. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Dados fornecidos pelo autor(a).

MICAEL JOSÉ DE ALMEIDA

Impactos da Termossonicação em Uvas Bordô e Caracterização Reológica de Variedades de Uva Cultivadas no Brasil

Tese apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos.

Área de Concentração: Ciência de Alimentos

Data da defesa: 26/02/2025

Banca Examinadora

_____

Prof. Dr. Javier Telis Romero - Orientador
UNESP/ Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas/Câmpus de São José do Rio Preto

_____

Prof. Dra. Mariana Buranelo Egea
Instituto Federal Goiano

_____

Dr. Josemar Gonçalves de Oliveira Filho
Embrapa

_____

Dr. Marcio Augusto Ribeiro Sanches
Universitat Politècnica de València

Aos meus pais e avós, Sérgio e Maria de Lourdes (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a DEUS, por todas as infinitas bençõe recebidas, me proporcionar sabedoria, força, capacitação e por guiar todos meus passos, ao longo de todo o caminho para a conquista dos meus objetivos, para que tudo isso um dia fosse possível.

Agradeço imensamente, minha rainha, minha avó Maria de Lourdes, por todo apoio, cuidado, dedicação e amor, ao longo de toda minha trajetória.

Meus amigos de coração, por todo apoio, auxílio no laboratório, experiências e aprendizados compartilhados, carinho, horas de descontração e paciência, em especial, Marcio, Mari, Carol, André, Bianca, Oneide, Clebê.

A todos da equipe do laboratório de Frutas e hortaliças, dos laboratórios parceiros, professores das disciplinas, e toda a equipe técnica, por todo apoio recebido.

Meu orientador, Javier Telis Romero, por todo acolhimento, paciência compressão, apoio, oportunidade, aprendizado e por sempre acreditar que seria possível a realização deste trabalho.

Minha coorientadora Ellen Silva, por todo apoio, compressão, acolhimento, oportunidade e momentos de aprendizado compartilhados.

Agradeço a Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), ao Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA). O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

A todos que direta ou indiretamente não mediram esforços, contribuindo para que meu grande sonho fosse alcançado, fazendo parte de toda minha vida acadêmica e pessoal, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

As uvas cultivadas no Brasil possuem alto valor nutricional, comercial e econômico, sendo destinado tanto em natura quanto para processamento, com destaque para as variedades Barbera Piemonte, Bordô, BRS Carmem e Malbec. A uva Bordô se sobressai pelo alto teor de antocianinas, pigmentos antioxidantes benéficos, porém sensíveis ao calor, o que dificulta seu processamento. A termossonicação (TS) surge como uma técnica inovadora e sustentável para preservar e melhorar a qualidade dos produtos à base de uva, minimizando a degradação térmica. Dessa forma, este estudo avaliou os efeitos da TS na degradação das antocianinas, potencial antioxidante e nos parâmetros termodinâmicos da uva Bordô, além de caracterizar o comportamento reológico das variedades Barbera Piemonte, BRS Carmem e Malbec. A degradação das antocianinas seguiu uma cinética de primeira ordem, revelando diferenças significativas entre os métodos. A TS não alterou o pH e a acidez do mosto, mas aumentou o SS e a extração de antocianinas. A coloração do mosto tratado por TS mostrou-se mais escura, indicando maior extração dos pigmentos. Nos parâmetros termodinâmicos, observou-se que a TS reduziu a energia de ativação e a entalpia de ativação, enquanto a energia livre de Gibbs positiva indicou que a degradação ocorre de forma não espontânea. Além disso, a menor entropia sugere maior estabilidade molecular. Os resultados sugerem que as antocianinas extraídas por TS têm estabilidade térmica semelhante àquelas obtidas por CV. Nos testes de atividade antioxidante (AT) (métodos ABTS, DPPH e FRAP), a TS promoveu inicialmente um aumento de CA provavelmente devido à maior extração de antocianinas. No entanto, em temperaturas mais altas, essa capacidade diminuiu. Ainda assim, o mosto tratado por TS manteve maior atividade antioxidante em comparação ao CV.O modelo *Ostwald-de Waele* ajustou o comportamento reológico das uvas (BRS Carmem, Barbera Piemonte e Malbec) com melhor precisão por apresentar maior coeficiente de determinação (R_{Adj}^2) e menor erro quadrático médio (RMSE), sendo caracterizado como comportamento não newtoniano ($n < 1$), que é afinamento por cisalhamento e pseudoplástico. Os coeficientes de consistência (k) e o índice de comportamento do fluido (n) foram significativamente reduzidos pelo aumento da temperatura. As propriedades reológicas variam de acordo com a variedade de uva e a temperatura empregada, com o k e n diminuindo com o aumento da temperatura, sendo o n afetado

da uva Bordô, sem afetar negativamente sua cinética de degradação térmica, parâmetros termodinâmicos e de estabilidade. A análise das faixas de temperatura e do comportamento reológico das uvas fornece informações cruciais para a otimização dos procedimentos de fabricação, assegurando uniformidade e qualidade. Assim este estudo destaca a importância de compreender as características intrínsecas de cada variedade de uva para aprimorar os processos industriais no ramo de alimentos e bebidas e garantir a qualidade superior na elaboração de produtos derivados de uva.

Palavras-chave: termosonicação; uvas; degradação térmica de antocianinas; parâmetros termodinâmicos; comportamento reológico.

ABSTRACT

Grapes cultivated in Brazil hold significant nutritional, commercial, and economic value, being used both for fresh consumption and processing, with particular emphasis on the Barbera Piemonte, Bordô, BRS Carmem, and Malbec varieties. The Bordô grape stands out due to its high anthocyanin content—beneficial antioxidant pigments that are, however, sensitive to heat, making processing challenging. Thermosonication (TS) emerges as an innovative and sustainable technique to preserve and enhance the quality of grape-based products while minimizing thermal degradation.This study evaluated the effects of TS on anthocyanin degradation, antioxidant potential, and the thermodynamic parameters of Bordô grapes, as well as the rheological behavior of Barbera Piemonte, BRS Carmem, and Malbec varieties. Anthocyanin degradation followed first-order kinetics, revealing significant differences among processing methods. TS did not alter the pH or acidity of the must but increased soluble solids (SS) and anthocyanin extraction.The TS-treated must exhibited a darker coloration, indicating enhanced pigment extraction. Regarding thermodynamic parameters, TS reduced activation energy and enthalpy, whereas a positive Gibbs free energy indicated that the degradation process is non-spontaneous. Additionally, the lower entropy suggested greater molecular stability. The results indicate that anthocyanins extracted via TS possess thermal stability comparable to those obtained through conventional processing (CV). In antioxidant activity (AA) tests (ABTS, DPPH, and FRAP methods), TS initially promoted an increase in AA, likely due to enhanced anthocyanin extraction. However, at higher temperatures, this capacity declined. Nonetheless, TS-treated must retained higher antioxidant activity than CV-treated samples.The Ostwald-de Waele model best described the rheological behavior of the studied grape varieties (BRS Carmem, Barbera Piemonte, and Malbec), showing the highest adjusted coefficient of determination (R^2Adj) and the lowest root mean square error (RMSE). These musts exhibited non-Newtonian behavior ($n < 1$), characterized as shear-thinning and pseudoplastic. The consistency coefficient (k) and flow behavior index (n) significantly decreased with increasing temperature. Rheological properties varied according to grape variety and processing temperature, with k and n decreasing as temperature rose, and n being differently affected depending on the grape type. A second-order polynomial model was employed to describe the temperature effect on

rheological parameters.The findings of this study suggest that TS is an effective method for enhancing anthocyanin extraction from Bordô grapes without negatively impacting their thermal degradation kinetics, thermodynamic stability, or structural integrity. The analysis of temperature ranges and the rheological behavior of different grape varieties provides crucial insights for optimizing manufacturing processes, ensuring consistency and quality. Thus, this study underscores the importance of understanding the intrinsic characteristics of each grape variety to improve industrial food and beverage processing and guarantee superior quality in grape-derived products.

Keywords: thermosonication; grapes; anthocyanin thermal degradation; thermodynamic parameters; rheological behavior.

LISTA DE FIGURAS

Figure 1. Graphical Abstract of Ultrasound-Assisted Thermal Maceration of Bordo Grape (*Vitis labrusca* L.).....54

Figure 2. Degradation of anthocyanins in Bordo grape must subjected to conventional thermal maceration (a) and thermosonication (b).....65

Figure 3. The Arrhenius plots for the degradation of anthocyanins in Bordo grape must subjected to conventional thermal maceration (CV) and thermosonication (TS) during heating.....74

Figura 4. Comportamento reológico das uvas Barbera Piemonte (A), BRS Carmem (B) e Malbec (C) em diferentes temperaturas.....102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Efeitos do ultrassom e termossonicação nas propriedades nutricionais, antioxidantes, sensoriais e reológicas em bebidas vegetais.....38

Table 2. Quality parameters of bordo grape musts obtained by conventional thermal maceration (CV) and thermosonication (TS).....63

Table 3. Statistical parameters of the first- order model describing anthocyanin degradation after conventional thermal maceration (CV) and thermosonication (TS)……..67

Table 4. Parameters of the first- order model for anthocyanin degradation in bordo grape must after conventional thermal maceration (CV) and thermosonication (TS).....72

Table 5. Thermodynamic parameters at different temperatures of bordo grape must subjected to conventional thermal maceration (CV) and thermosonication (TS).....75

Table 6. Antioxidant activity before and after heat treatment.....80

Tabela 7. Composição centesimal de uva Barbera Piemonte, BRS Carmem e Malbec.....99

Tabela 8. Ajuste dos modelos reológicos aos dados experimentais.....100

Tabela 9. Efeito da temperatura nos parâmetros reológicos de três variedades de uva (Barbera Piemonte, BRS Carmem e Malbec).....105

Tabela 10. Parâmetros do modelo polinomial de segunda ordem (K, n = aT^2 + bT +c).....107

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 14

1.1 REFERÊNCIAS 16

1.2 ORGANIZAÇÃO DA TESE 17

1.3 OBJETIVO GERAL 18

1.3.1 Objetivos específicos 18

ULTRASSOM COMO PROCESSAMENTO ALTERNATIVO EM BEBIDAS VEGETAIS NÃO ALCOÓLICAS: EFEITOS NAS PROPRIEDADES NUTRICIONAIS, ANTIOXIDANTES, REOLÓGICAS E SENSORIAIS 19

2.1 INTRODUÇÃO 20

2.2 PRINCÍPIOS DA TÉCNICA DE ULTRASSOM 21

2.3 IMPACTOS DO US E TS NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, PERFIL BIOATIVO E ANTIOXIDANTE 23

2.3.1 Tratamento por sonicação 23

2.3.2 Tratamento por termossonicação (us combinado com calor) 28

2.4 EFEITOS DO US E TS NAS PROPRIEDADES SENSORIAIS 29

2.4.1 Cor 30

2.4.2 Sabor 32

2.5 EFEITO NAS CARACTERÍSTICAS REOLÓGICAS 35

2.6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS 37

2.7 REFERÊNCIAS 47

ULTRASOUND-ASSISTED THERMAL MACERATION OF BORDO GRAPE (VITIS LABRUSCA L.): INSIGHTS OF ANTHOCYANIN DEGRADATION KINETICS, ANTIOXIDANT ACTIVITY AND THERMOSTABILITY PARAMETERS 55

3.1 GRAPHICAL ABSTRACT 56

3.2 ABSTRACT 57

3.3 INTRODUCTION 58

3.4 MATERIAL AND METHODS 59

3.4.1 Raw material and sample preparation 59
3.4.2 Conventional thermal maceration (CV) and thermosonication (TS) 60
3.4.3 Quality analysis – classic parameters and color 60
3.4.4 Thermal degradation kinetics of anthocyanins 61
3.4.5 Determination of anthocyanin content 61
3.4.6 Determination of kinetic parameters 62
3.4.7 Thermodynamic evaluation 63
3.4.8 Antioxidant capacity by ABTS, DPPH, and FRAP 63
3.4.9 Statistical analysis 64
3.5 RESULTS AND DISCUSSION 64
3.5.1 Quality analysis – classic parameters and colour 64
3.5.3 Degradation kinetic parameters 71
3.5.4 Thermodynamic analysis 75
3.5.5 Antioxidant activity before and after heat treatment 80
3.6 CONCLUSION 84
3.7 ACKNOWLEDGMENTS 84
3.8 AUTHOR CONTRIBUTIONS 85
3.9 CONFLICTS OF INTEREST 85
3.10 DATA AVAILABILITY STATEMENT 85
3.11 REFERENCES 85
DETERMINAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE UVAS CULTIVADAS NO BRASIL (BARBERA PIEMONTE, BRS CARMEM, E MALBEC) 94
4.1 RESUMO 95
4.2 ABSTRACT 96
4.3 INTRODUÇÃO 97
4.4 MATERIAIS E MÉTODOS 98
4.4.1 Material vegetal 98

4.4.2 Maceração Térmica Convencional (CV).....99
4.4.3 Caracterização reológica.....99
4.4.4 Composição centesimal 100
4.4.5 Análise estatística 101
4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....101
4.5.1 Comportamento reológico das uvas (BRS Carmem, Malbec e Barbera) 101
4.5.2 Efeito da temperatura nos parâmetros reológicos de três variedades de uva 105
4.7 REFERÊNCIAS.....111
5. CONCLUSÃO GERAL.....113
6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS 115
7. ANEXOS 116

1. INTRODUÇÃO

A uva é uma das frutas mais cultivadas e consumidas globalmente, destacando-se pelo seu valor comercial, econômico e nutricional. O Brasil encontra-se entre os maiores produtores mundiais, com uma grande parcela de sua produção destinada tanto ao consumo in natura quanto ao processamento para obtenção de sucos, vinhos e outros derivados (FAO, 2023). Dentre as variedades cultivadas, a uva Bordô, BRS Carmem, Barbera Piemonte e Malbec se destacam pelo alto teor de compostos bioativos, especialmente as antocianinas. Esses pigmentos fenólicos conferem cor aos produtos e estão associados a diversos benefícios à saúde, incluindo propriedades cardioprotetoras, anticancerígenas, anti-inflamatórias e antimicrobianas (ENARU et al., 2021).

A preservação da estabilidade das antocianinas durante o processamento é essencial para garantir a qualidade sensorial, nutricional e funcional dos produtos derivados da uva. No entanto, esses compostos são altamente suscetíveis a degradação térmica e a outros fatores ambientais (luz, temperatura, oxigênio), o que pode comprometer suas propriedades bioativas e a coloração dos produtos finais (ENARU et al., 2021). Diante desse desafio, a busca por tecnologias de processamento inovadoras e sustentáveis tem se intensificado, visando minimizar perdas na qualidade nutricional e sensorial dos produtos e potencializar a retenção de compostos bioativos.

O ultrassom de alta intensidade (US) tem emergido como uma tecnologia promissora para o processamento de alimentos, incluindo o tratamento de uvas esmagadas. Essa técnica pode ser aplicada tanto como pré-tratamento quanto de forma combinada ao calor, resultando na chamada termossonicação. Esse método inovador e sustentável combina os efeitos físicos e químicos do ultrassom com temperaturas moderadas, promovendo a extração e preservação de compostos bioativos, além de melhorar propriedades físico-químicas, sensoriais e reológicas. A termossonicação também apresenta potencial para reduzir cargas térmicas, melhorar a estabilidade de pigmentos, modificar a estrutura de macromoléculas e otimizar processos industriais (ALMEIDA et al., 2025; SALEHI, 2020).

No contexto da engenharia de processos, a compreensão dos efeitos da termossonicação sobre a degradação térmica de antocianinas, os parâmetros termodinâmicos (como energia livre de Gibbs, entalpia e entropia), os atributos colorimétricos no processamento de produtos de uva são essenciais para otimizar a eficiência e a qualidade do processamento. Em especial, devido ao seu relevante potencial colorimétrico e antociânico, a avaliação do impacto da termossonicação no processamento de uva Bordô pode fornecer informações relevantes para o desenvolvimento de produtos de maior valor agregado. Além disso, a caracterização reológica de diferentes cultivares de uva, incluindo BRS Carmem, Barbera Piemonte e Malbec, contribui para a ampliação do conhecimento sobre suas propriedades físico-químicas e para a otimização dos processos industriais.

1.1 REFERÊNCIAS

1. ALMEIDA, M. J. et al. Ultrasound-assisted thermal maceration of Bordo grape (Vitis labrusca L.): insights of anthocyanin degradation kinetics, antioxidant activity and thermostability parameters. **Journal of Food Process Engineering**, 2025.

2. ENARU, B. et al. Anthocyanins: Factors Affecting Their Stability and Degradation. **Antioxidants**, v. 10, n. 12, p. 1967, 9 dez. 2021.

3. FAO. FAOSTAT. 2023. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Acesso em 08/01/2025 <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL>

4. SALEHI, F. Physico-chemical properties of fruit and vegetable juices as affected by ultrasound: a review. **International Journal of Food Properties**, v. 23, n. 1, p. 1748–1765, 1 jan. 2020.

5. CONCLUSÃO GERAL

A aplicação de tecnologias emergentes, como o ultrassom (US) e a termossonicação (TS), tem demonstrado grande potencial na melhoria da qualidade dos produtos vegetais, incluindo bebidas e derivados da uva. Estas técnicas proporcionam vantagens significativas, como a preservação e aumento da extração de compostos bioativos, melhoria de atributos sensoriais e reológicos, e maior estabilidade térmica dos produtos. Além disso, são alternativas sustentáveis aos métodos convencionais, reduzindo impactos ambientais e aumentando a eficiência dos processos industriais.

A termossonicação mostrou-se particularmente eficaz na extração de antocianinas do mosto da uva Bordô, aumentando suas concentrações iniciais em comparação com a maceração convencional. Apesar das diferenças estatisticamente significativas nos parâmetros cinéticos e termodinâmicos entre os métodos de processamento, os efeitos práticos foram considerados pequenos, indicando estabilidade térmica semelhante das antocianinas extraídas por TS e CV. A redução das energias de ativação e entalpia pela TS sugere um processo mais eficiente, enquanto a menor entropia de ativação indicou maior estabilidade molecular. A atividade antioxidante demonstrou que a TS inicialmente melhora a AT dos mostos devido à maior extração de compostos fenólicos, embora essa atividade diminua em temperaturas mais elevadas. No entanto, os mostos tratados por TS mantiveram maior atividade antioxidante após o tratamento térmico em comparação aos obtidos por maceração convencional, evidenciando a eficácia desta técnica na preservação de compostos bioativos.

O comportamento reológico das uvas BRS Carmem, Malbec e Barbera Piemonte foi mais bem descrito pelo modelo Ostwald-de Waele (Power-Law), com altos coeficientes de ajuste ($R2 > 0,99$) e menor erro relativo. Os resultados indicaram que o coeficiente de consistência (k) diminui com o aumento da temperatura, enquanto o índice de comportamento do fluido (n) pode ser afetado de maneira distinta, dependendo da variedade de uva. O modelo polinomial de segunda ordem foi mais eficiente na descrição do efeito da temperatura sobre os parâmetros reológicos, fornecendo informações valiosas para a indústria.

A necessidade de padronização dos parâmetros de processamento, como temperatura, tempo e intensidade, permanece um desafio para a aplicação industrial