

**THAÍS CAROLINE BUTTOW RIGOLON**

**CARACTERIZAÇÃO, ESTABILIDADE E INTERAÇÕES QUÍMICAS DE  
MICROCÁPSULAS DE ANTOCIANINAS PURIFICADAS DE AÇAÍ (*Euterpe edulis*  
Mart.) OBTIDAS POR *SPRAY DRYER* UTILIZANDO POLISSACARÍDIOS COMO  
MATERIAL DE PAREDE**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

Orientador: Paulo César Stringheta

Coorientadores: Frederico A. Ribeiro de Barros  
Luís Henrique Mendes da Silva

**VIÇOSA - MINAS GERAIS  
2021**

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Campus Viçosa

T

575c  
2021

Rigolon, Thais Caroline Buttow, 1988-

Caracterização, estabilidade e interações químicas de microcápsulas de antocianinas purificadas de açaí (*Euterpe edulis* Mart.) obtidas por spray dryer utilizando polissacarídeos como material de parede / Thais Caroline Buttow Rigolon. – Viçosa, MG, 2021.

1 tese eletrônica (86 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Paulo César Stringheta.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Tecnologia de Alimentos, 2021.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.113>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Açaí. 2. Antocianinas. 3. Polissacarídeos.  
4. Microencapsulação. 5. Forças intermoleculares. I. Stringheta, Paulo César, 1952-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Tecnologia de Alimentos. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos.  
III. Título.

CDD 22. ed. 664.8046

Bibliotecário(a) responsável: Alice Regina Pinto CRB6 2523


**THAÍS CAROLINE BUTTOW RIGOLON**

**CARACTERIZAÇÃO, ESTABILIDADE E INTERAÇÕES QUÍMICAS DE  
MICROCÁPSULAS DE ANTOCIANINAS PURIFICADAS DE AÇAÍ (*Euterpe edulis*  
Mart.) OBTIDAS POR *SPRAY DRYER* UTILIZANDO POLISSACARÍDIOS COMO  
MATERIAL DE PAREDE**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 17 de dezembro de 2021.

Assentimento:



Thaís Caroline Buttow Rigolon  
Autora



Paulo César Stringheta  
Orientador

Àquele que esteve ao meu lado todos os dias dessa caminhada, meu grande incentivador e amor. Àquele que me escutou, enxugou minhas lágrimas e provocou os mais espontâneos sorrisos, que me deu carinho, força e os melhores presentes que eu poderia ter (Cecília e Hercílio). Àquele que é minha metade, que segurou a minha mão há 18 anos e nunca mais soltou.

A você Rafael Rigolon,  
dedico.

## AGRADECIMENTOS

De todo período do meu doutorado, quase 2 anos foram durante a pandemia de covid. Por isso, gostaria de começar agradecendo a Deus pela minha vida e a de todos à minha volta. Muitos não tiveram a chance de defender suas teses e dissertações, de ter seus familiares, amigos e professores por perto. Então, agradeço por ter tido essa oportunidade e mais que isso, de ter ganhado mais pessoas do que perdido ao longo desta caminhada.

Agradeço aos meus pais Ronaldo e Wiviane, meus irmãos Sara e Ronaldinho e meus avós Osmar e Elzira, por fazerem parte da minha vida e me conduzirem até aqui.

À minha sogra Dirce, que sempre torceu por mim e comemorou as minhas conquistas.

À minha filha Cecília, por ser a minha base, pela paciência nos dias difíceis e pelo amor dedicado a mim incondicionalmente.

Ao meu filho Hercílio, ainda na barriga, mas que já me trouxe força para que eu vencesse mais esta etapa.

Ao meu orientador Prof. Dr. Paulo César Stringheta, que sempre me apoiou e incentivou, pela confiança no meu trabalho e pelas boas conversas, ensinamentos e inspirações ao longo de toda minha jornada acadêmica.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Frederico Augusto Ribeiro de Barros, pelo auxílio de sempre, pela dedicação ao meu trabalho e pela amizade.

Aos membros da banca Prof.<sup>a</sup> D.<sup>ra</sup> Patrícia Constant, Prof.<sup>a</sup> D.<sup>ra</sup> Pollyanna Silva e Prof.<sup>a</sup> D.<sup>ra</sup> Taíla Oliveira pela disponibilidade em participar e pelas contribuições, compartilhando o conhecimento.

Aos meus amigos Kéllen, Juliana, Élder e Jeferson, pela ajuda com experimentos, tabelas, gráficos, metodologias e principalmente, pela amizade que construímos.

Aos amigos Adriana, Dani, Rita e Tonye, sempre dispostos a me socorrer, com boas discussões acadêmicas, coletando meu açaí, mostrando os bebês mais lindos que fizeram e trazendo riso com alguma nova piada de duplo sentido.

Aos colegas de LaCBio, cuja convivência a pandemia nos tirou, mas que espero encontrar quando isso tudo acabar.

Aos meus grandes amigos, companheiros de horas boas e nem tão boas, Gilmara, Marcão, Thiago Mendonça, Mário Cupertino, Cynthia, Sérgio, Mércia e Serrão, obrigada pela maravilhosa amizade e, mais que isso, por serem a família que escolhi.

A Rafael Resende Assis Silva, por ter aparecido em hora oportuna e me ajudado intensamente para que meu trabalho tivesse êxito, sempre disponível, trazendo contribuições ótimas para que eu pudesse concluir esta etapa.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Viçosa, pelos ensinamentos e momentos compartilhados durante o mestrado.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela formação acadêmica e profissional e pela oportunidade do mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para que este trabalho tivesse êxito.

Por fim, agradeço à Ciência, que em meio à pandemia, nos proporcionou a vacina e alguma segurança para seguir em frente, que foi posta em xeque, mas que indubitavelmente salva vidas.

## RESUMO

RIGOLON, Thaís Caroline Buttow, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2021. **Caracterização, estabilidade e interações químicas de microcápsulas de antocianinas purificadas de açaí (*Euterpe edulis* Mart.) obtidas por *spray dryer* utilizando polissacarídeos como material de parede.** Orientador: Paulo Cesar Stringheta. Coorientadores: Frederico Augusto Ribeiro de Barros e Luis Henrique Mendes da Silva.

As antocianinas têm sido utilizadas em formulações de alimentos como corantes e para melhora da funcionalidade dos alimentos, com relação aos efeitos benéficos à saúde já comprovados, no entanto, estas moléculas são instáveis às condições de processamento e armazenamento. Nesse sentido, o microencapsulamento utilizando polissacarídeos como materiais de parede, tem sido empregado como alternativa viável na manutenção e melhora da estabilidade das antocianinas. No entanto, não existem estudos que avaliem o motivo do efeito protetor dos polissacarídeos (maltodextrina, Capsul® e goma-arábica) utilizados como materiais de parede, nas antocianinas microencapsuladas, além da falta de trabalhos publicados que analisem as interações entre os polissacarídeos e as antocianinas, para explicar como essa estabilização ocorre. Assim sendo, esta pesquisa purificou antocianinas provenientes de extrato fenólico de açaí e as utilizou para caracterizar as micropartículas formadas em termos de antocianinas totais, eficiência de encapsulamento, características físico-químicas importantes para produtos em pó, como umidade, atividade de água, higroscopicidade, solubilidade e molhabilidade, cor e morfologia, além de avaliar a estabilidade e ajustar modelos de isoterma de sorção. Foram realizadas ainda análises de infravermelho (FTIR), potencial zeta e termogravimetria a fim de avaliar as possíveis interações entre polissacarídeos e as antocianinas purificadas de açaí. Os materiais de parede apresentaram ótima eficiência de encapsulamento (> 96%), sendo o Capsul o melhor protetor das antocianinas expostas a luz, enquanto a goma-arábica a que manteve estabilidade em temperatura de 40 °C. Com relação à coloração, todas as micropartículas se mantiveram com  $\Delta E^* < 3$ , com alteração da cor imperceptível ao olho humano. As microcápsulas produzidas se ajustaram aos modelos de isoterma testados com boa estabilidade com relação à alteração de umidade. Os resultados mostraram que as microcápsulas com maltodextrina apresentaram maior teor de antocianinas em sua superfície e a análise utilizando o FTIR identificou ligações de hidrogênio intermoleculares entre os materiais de parede e as antocianinas. Nos dados obtidos da análise de potencial zeta observou-se a existência de ligação na camada superficial entre antocianinas, maltodextrina e Capsul, sendo que nas microcápsulas com goma-arábica as antocianinas estavam quase totalmente no núcleo. Além disso, utilizando

termogravimetria foi possível verificar que a interação entre antocianinas e material de parede estabilizou termicamente as microcápsulas com maltodextrina. Pode-se concluir, portanto, que mesmo com as antocianinas purificadas, as características físico-químicas e a estabilidade se mantiveram adequadas, quando comparadas com resultados já encontrados em outros estudos para extratos fenólicos e que pôde-se confirmar as evidências de ligações de hidrogênio e outras interações entre os materiais de parede e as antocianinas que auxiliam na melhora da estabilidade das microcápsulas, sendo um trabalho com resultados inéditos.

Palavras-chave: Antocianinas. Polissacarídios. Microencapsulamento. Interações químicas. Açaí.

## ABSTRACT

RIGOLON, Thaís Caroline Buttow, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December, 2021. **Characterization, stability and chemical interaction studies of the microencapsulation of purified anthocyanins from açai (*Euterpe edulis* Mart.) obtained by spray drying using polysaccharides as wall material.** Advisor: Paulo Cesar Stringheta. Co-advisors: Frederico Augusto Ribeiro de Barros and Luis Henrique Mendes da Silva.

Anthocyanins have been used in food formulations as dyes and to improve the functionality of foods, in relation to the beneficial health effects already proven, however, these molecules are unstable to processing and storage conditions. In this sense, microencapsulation using polysaccharides as wall materials has been used as a viable alternative to maintain and improve the stability of anthocyanins. However, there are no studies that evaluate the reason for the protective effect of polysaccharides (maltodextrin, Capsul® and gum arabic) used as wall materials, in microencapsulated anthocyanins, in addition to the lack of published works that analyze the interactions between polysaccharides and anthocyanins, to explain how this stabilization occurs. Therefore, this research purified anthocyanins from açai phenolic extract and used them to characterize the microparticles formed in terms of total anthocyanins, encapsulation efficiency, important physicochemical characteristics for powder products, such as moisture, water activity, hygroscopicity, solubility and wettability, color and morphology, in addition to evaluating stability and adjusting sorption isotherm models. Infrared analysis (FTIR), zeta potential and thermogravimetry were also performed in order to evaluate the possible interactions between polysaccharides and purified açai anthocyanins. The wall materials showed excellent encapsulation efficiency (> 96%), with Capsul being the best protector of anthocyanins exposed to light, while gum arabic was stable at a temperature of 40 °C. Regarding staining, all microparticles remained with  $\Delta E^* < 3$ , with color change imperceptible to the human eye. The microcapsules produced fit the tested isotherm models with good stability with respect to moisture change. The results showed that the microcapsules with maltodextrin had a higher content of anthocyanins on their surface and the analysis using FTIR identified intermolecular hydrogen bonds between the wall materials and the anthocyanins. In the data obtained from the zeta potential analysis, it was observed the existence of binding in the surface layer between anthocyanins, maltodextrin and Capsul, and in the microcapsules with gum arabic the anthocyanins were almost entirely in the nucleus. Furthermore, using thermogravimetry it was possible to verify that the interaction between anthocyanins and wall material thermally stabilized the microcapsules with maltodextrin. It can

be concluded, therefore, that even with purified anthocyanins, the physicochemical characteristics and stability remained adequate, when compared with results already found in other studies for phenolic extracts and that evidence of hydrogen bonds could be confirmed. and other interactions between wall materials and anthocyanins that help to improve the stability of microcapsules, being a work with unprecedented results.

Keywords: Anthocyanins. Polysaccharides. Microencapsulation. Chemical interactions. Açai.

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO GERAL .....</b>	<b>12</b>
<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>15</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>16</b>
<b>ARTIGO I .....</b>	<b>18</b>
<b>CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA ESTABILIDADE DE MICROCÁPSULAS DE ANTOCIANINAS DE AÇAÍ (<i>Euterpe oleracea</i> Mart.) PURIFICADAS OBTIDAS POR <i>SPRAY DRYER</i> UTILIZANDO DIFERENTES POLISSACARÍDIOS</b>	
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>19</b>
<b>2. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>21</b>
2.1. MATÉRIA-PRIMA .....	21
2.2. OBTENÇÃO DO EXTRATO FENÓLICO .....	22
2.3. PURIFICAÇÃO DO EXTRATO FENÓLICO .....	22
2.4. PREPARO DAS MICROCÁPSULAS POR SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO .....	23
2.5. ATIVIDADE DE ÁGUA E UMIDADE .....	23
2.6. HIGROSCOPICIDADE, SOLUBILIDADE E MOLHABILIDADE.....	24
2.7. RETENÇÃO DE ANTOCIANINAS E TEOR DE ANTOCIANINAS TOTAIS.....	24
2.8. DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE MICROENCAPSULAMENTO .....	25
2.9. MORFOLOGIA E TAMANHO DAS PARTÍCULAS .....	25
2.10. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	26
2.11. ESTABILIDADE DAS MICROPARTÍCULAS À ESTOCAGEM: EFEITOS DA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE LUZ E TEMPERATURA .....	27
2.12. ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	28
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>29</b>
3.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MICROCÁPSULAS .....	29
3.2. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	39
3.3. ESTABILIDADE DOS PÓS EM ESTOCAGEM: LUZ, ESCURO E 40 °C .....	44
<b>4. CONCLUSÃO.....</b>	<b>55</b>
<b>5. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>55</b>

<b>ARTIGO II.....</b>	<b>60</b>
<b>INTERAÇÕES ENTRE ANTOCIANINAS E POLISSACARÍDIOS COMO MATERIAL DE PAREDE DE MICROCAPSULAS OBTIDAS POR <i>SPRAY DRYER</i></b>	
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>61</b>
<b>2. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>63</b>
2.1. MATÉRIA-PRIMA .....	63
2.2. OBTENÇÃO DO EXTRATO FENÓLICO .....	64
2.3. PURIFICAÇÃO DO EXTRATO FENÓLICO .....	64
2.4. LIOFILIZAÇÃO DE ANTOCIANINAS PURIFICADAS.....	65
2.5. PREPARO DAS MICROCAPSULAS POR SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO .....	65
2.6. TEOR DE ANTOCIANINAS TOTAIS NOS PÓS .....	66
2.7. DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE ENCAPSULAMENTO .....	66
2.8. ESTUDO DE ESTABILIDADE .....	67
2.9. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO COM TRANSFORMADA DE FOURIER POR REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA (ATR-FTIR) .....	67
2.10. POTENCIAL ZETA .....	67
2.11. TERMOGRAVIMETRIA (TGA).....	68
2.12. ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	68
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>69</b>
3.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MICROCAPSULAS .....	69
3.2. ESTUDO DE ESTABILIDADE .....	70
3.3. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO (ATR-FITR) ....	72
3.4. POTENCIAL ZETA ( $\zeta$ ) .....	75
3.5. TERMOGRAVIMETRIA (TGA) .....	77
<b>4. CONCLUSÃO.....</b>	<b>81</b>
<b>5. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>82</b>
<b>CONCLUSÃO GERAL .....</b>	<b>85</b>

## INTRODUÇÃO GERAL

O açaí é uma fruta rica em compostos bioativos, sendo os principais os compostos fenólicos, dentre eles as antocianinas. Esses compostos têm sido relacionados com propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias, antiproliferativas e cardioprotetoras (COSTA; SILVA; VIEIRA, 2018). Estudo realizado por Jeong *et al.*, (2015) demonstrou que o açaí apresenta o maior conteúdo polifenólico e a maior capacidade antioxidante para a capacidade de absorção de radicais de oxigênio (ORAC) e de radicais 1,1-difenil-2-picrihidrazil (DPPH), entre dez concentrados de vegetais com capacidade antioxidante (framboesa, amora-preta, amora, mirtilo, açaí, arônia, oxicoco, uva, espinafre e repolho-roxo). Além dos benefícios para saúde, o açaí exibe uma coloração roxa intensa, relacionada ao conteúdo de antocianinas e têm sido utilizado na produção de corantes naturais (COSTA; SILVA; VIEIRA, 2018). Por esses motivos, o extrato fenólico do açaí é uma alternativa promissora para compor a formulação de diversos alimentos com interesse em oferecer propriedades funcionais aos consumidores ou colorações atrativas.

As antocianinas majoritárias, presentes no açaí, são a cianidina-3-glicosídeo e a cianidina-3-rutinosídeo, sendo responsáveis por cerca de 93% das antocianinas totais da fruta (GARZÓN *et al.*, 2017). Essas antocianinas possuem anéis aromáticos contendo grupos substituintes polares (hidroxila, carboxila e metoxila) e por serem deficientes em elétrons, são muito reativas e suscetíveis a reações de degradação, como oxidação, hidrólise enzimática e condensação, principalmente durante processamento na indústria (RABELO *et al.*, 2018). Dessa forma, sua estrutura, cor e estabilidade podem variar com diversos fatores ambientais, como pH, temperatura, concentração, luz, solventes, presença de oxigênio, proteínas e íons metálicos (FANG, 2015; ROBERT; FREDES, 2015).

Visando aumentar a estabilidade das antocianinas, diversos estudos têm sido realizados com microencapsulamento com o objetivo de reduzir a exposição dessas moléculas aos fatores ambientais adversos. O microencapsulamento é definido como o aprisionamento de uma substância (material do núcleo) dentro de uma substância imiscível (material de parede), que pode construir uma barreira para proteger o material do núcleo das condições ambientais indesejáveis e aumentar as propriedades benéficas, biodisponibilidade e eficácia (LU *et al.*, 2021). Além do mais, o microencapsulamento pode ser usado como sistema de entrega dessas moléculas aumentando sua biodisponibilidade no organismo dos consumidores (SHARIF; KHOSHNOUDI-NIA; JAFARI, 2020; TARONE; CAZARIN; MAROSTICA JUNIOR, 2020).

Segundo estudos realizados por Sharif, Khoshnoudi-Nia e Jafari, (2020), o microencapsulamento com *spray dryer* é o mais utilizado em pesquisas, tendo como principais materiais de parede os polissacarídeos, como a maltodextrina e algumas gomas. A utilização do *spray dryer* é recomendada para substâncias sensíveis ao calor, como antocianinas, uma vez que a temperatura de secagem é baixa (geralmente temperatura de entrada inferior a 200 °C) e tempo de residência das partículas muito curto (cerca de segundos), assim, a rápida evaporação da água mantém a temperatura das partículas baixa sem afetar sua qualidade, estrutura e funcionalidade de forma expressiva (LU *et al.*, 2021; ROSA *et al.*, 2021).

Polissacarídeos são os materiais de parede que proporcionam maior eficiência de encapsulamento quando comparados com proteínas e lipídeos. O uso desses materiais em processos de microencapsulamento têm como vantagens o baixo custo, a baixa viscosidade, a baixa higroscopicidade, solubilidade desejável, propriedades emulsificantes desejáveis e a alta capacidade de retenção de compostos voláteis (SANTIAGO *et al.*, 2016; SHARIF; KHOSHNOUDI-NIA; JAFARI, 2020). Para este estudo foram selecionados a maltodextrina, o Capsul® e a goma-arábica para utilização como material de parede.

A maltodextrina apresenta vantagem econômica e de disponibilidade frente às demais, além de flexibilidade no sistema de produção industrial de alimentos. É derivada da hidrólise ácida de amido de milho que é composto por unidades de d-glicose unidas por ligações glicosídicas  $\alpha(1-4)$  e, dependendo do grau de hidrólise, são obtidas maltodextrinas com diferentes pesos moleculares, que afetarão a densidade do revestimento em torno do composto microencapsulado. As mais utilizadas no microencapsulamento são maltodextrinas com graus de equivalência de dextrose (DE) entre 10 e 20 (KARAASLAN *et al.*, 2021; PIECZYKOLAN; KUREK, 2019; SHARIF; KHOSHNOUDI-NIA; JAFARI, 2020). O Capsul é uma alternativa aos produtos com base lipídica pois se trata de um amido modificado quimicamente, hidrolisados parcialmente, com adição de grupamentos lipofílicos (octenilsuccinato) que melhoram a solubilidade do pó em uma matriz lipídica, além disso apresentam ótimas propriedades de formação de filmes (SANTIAGO *et al.*, 2016; SHARIF; KHOSHNOUDI-NIA; JAFARI, 2020; ZANONI *et al.*, 2020). A goma-arábica é composta por ácido d-glucurônico, l-ramnose, d-galactose e l-arabinose, mais 2% de proteína que forma microcápsulas estáveis com alta capacidade de emulsificação e aumenta sua estabilidade, com boa retenção de voláteis, além de apresentar alta solubilidade e baixa viscosidade (KARAASLAN *et al.*, 2021; ROMERO-GONZÁLEZ *et al.*, 2020; SANTIAGO *et al.*, 2016).

Nesse contexto, encontram-se na literatura estudos que utilizaram o *spray dryer* para o microencapsulamento e empregaram diferentes polissacarídeos como materiais de parede, com o objetivo de melhorar a estabilidade de extratos fenólicos contendo antocianinas frente a temperaturas elevadas e presença de luz, além de melhorar a biodisponibilidade destas moléculas como compostos bioativos no organismo humano (PIECZYKOLAN; KUREK, 2019; SANTIAGO et al., 2016; SHARIF; KHOSHNOUDI-NIA; JAFARI, 2020; TARONE; CAZARIN; MAROSTICA JUNIOR, 2020; TONON; BRABET; HUBINGER, 2010; ZANONI et al., 2020).

No entanto, ainda faltam estudos que investiguem a interação dos polissacarídeos utilizados como materiais de parede com as antocianinas, com intuito de se elucidar o motivo dessa melhora na estabilidade dos extratos fenólicos. A grande maioria dos estudos avalia o extrato como um todo, mas atribui a melhora na estabilidade às antocianinas. Além disso, estudos demonstram que copigmentação com flavonoides, ácidos orgânicos, íons metálicos ou mesmo outras antocianinas melhoram a cor e a estabilidade das antocianinas quando estas passam pelo processo de secagem por atomização (JADHAV; BHUJBAL, 2019; RATANAPOOMPINYO et al., 2017; RIVERO et al., 2020).

Nesse sentido, este trabalho teve como objetivo estudar as possíveis interações entre as antocianinas purificadas do açaí com os materiais de parede maltodextrina 10DE, Capsul e goma-arábica, no microencapsulamento utilizando *spray dryer*, além de caracterizar e avaliar a estabilidade das microcápsulas formadas.

## OBJETIVOS

### Objetivo geral

Estudar a estabilidade e as interações químicas de microcápsulas formadas por antocianinas purificadas provenientes de açaí (*Euterpe edulis* Mart.) e polissacarídeos como materiais de parede, sendo eles maltodextrina, Capsul e goma-arábica, obtidos por secagem por atomização.

### Objetivos específicos

- Microencapsular o extrato purificado obtido de açaí, utilizando diferentes polissacarídeos como material de parede, por secagem em *spray dryer*;
- Realizar a caracterização físico-química dos pós obtidos da secagem;
- Avaliar a estabilidade dos pós obtidos ao longo do armazenamento em diferentes condições: iluminação e temperatura;
- Determinar isotermas de sorção para os pós obtidos da secagem;
- Estudar a interação físico-química entre as antocianinas purificadas e os materiais de parede: maltodextrina, Capsul e goma-arábica.

## REFERÊNCIAS

COSTA, H. C. B.; SILVA, D. O.; VIEIRA, L. G. M. Physical properties of açai-berry pulp and kinetics study of its anthocyanin thermal degradation. **Journal of Food Engineering**, v. 239, p. 104–113, 1 dez. 2018.

FANG, J. Classification of fruits based on anthocyanin types and relevance to their health effects. **Nutrition**, v. 31, p. 1301–1306, 2015.

GARZÓN, G. A. et al. Polyphenolic composition and antioxidant activity of açai (*Euterpe oleracea* Mart.) from Colombia. **Food Chemistry**, v. 217, p. 364–372, 2017.

JADHAV, R. V.; BHUJBAL, S. S. Effect of Copigmentation on Thermal Stability of *Hibiscus sabdariffa* anthocyanins. **Research Journal of Pharmacy and Technology**, v. 12, n. 6, p. 2949, 2019.

JEONG, S. J. et al. Antioxidant and Synergistic Activities of Fruit and Vegetable Concentrates. **Korean Journal of Food Science and Technology**, v. 47, n. 2, p. 240–245, 30 abr. 2015.

KARAASLAN, M. et al. Gum arabic/maltodextrin microencapsulation confers peroxidation stability and antimicrobial ability to pepper seed oil. **Food Chemistry**, v. 337, p. 127748, 1 fev. 2021.

LU, W. et al. Choosing the appropriate wall materials for spray-drying microencapsulation of natural bioactive ingredients: Taking phenolic compounds as examples. **Powder Technology**, v. 394, p. 562–574, 1 dez. 2021.

PIECZYKOLAN, E.; KUREK, M. A. Use of guar gum, gum arabic, pectin, beta-glucan and inulin for microencapsulation of anthocyanins from chokeberry. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 129, p. 665–671, 15 maio 2019.

RABELO, C. A. S. et al. Formulation and characterization of water-in-oil nanoemulsions loaded with açai berry anthocyanins: Insights of degradation kinetics and stability evaluation of anthocyanins and nanoemulsions. **Food Research International**, v. 106, p. 542–548, abr. 2018.

RATANAPOOMPINYO, J. et al. The effects of selected metal ions on the stability of red cabbage anthocyanins and total phenolic compounds subjected to encapsulation process. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 41, n. 6, p. e13234, 1 dez. 2017.

RIVERO, F. J. et al. Copigmentation potential of overripe seeds from sun-dried white grapes on anthocyanins colour and stability by differential colorimetry. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 55, n. 1, p. 389–396, 1 jan. 2020.

ROBERT, P.; FREDES, C. The Encapsulation of Anthocyanins from Berry-Type Fruits. *Trends in Foods*. **Molecules**, v. 20, n. 4, p. 5875–5888, 3 abr. 2015.

ROMERO-GONZÁLEZ, J. et al. Total phenolics, anthocyanin profile and antioxidant activity of maqui, *Aristotelia chilensis* (Mol.) Stuntz, berries extract in freeze-dried polysaccharides microcapsules. **Food Chemistry**, v. 313, p. 126115, 30 maio 2020.

ROSA, J. R. et al. Effect of wall materials and storage temperature on anthocyanin stability of microencapsulated blueberry extract. **LWT**, v. 142, p. 111027, 1 maio 2021.

SANTIAGO, M. C. P. DE A. et al. Effects of encapsulating agents on anthocyanin retention in pomegranate powder obtained by the spray drying process. **LWT**, v. 73, p. 551–556, nov. 2016.

SHARIF, N.; KHOSHNOUDI-NIA, S.; JAFARI, S. M. Nano/microencapsulation of anthocyanins; a systematic review and meta-analysis. **Food Research International**, v. 132, p. 109077, 1 jun. 2020.

TARONE, A. G.; CAZARIN, C. B. B.; MAROSTICA JUNIOR, M. R. Anthocyanins: New techniques and challenges in microencapsulation. **Food Research International**, v. 133, p. 109092, 1 jul. 2020.

TONON, R. V.; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Anthocyanin stability and antioxidant activity of spray-dried açai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice produced with different carrier agents. **Food Research International**, v. 43, n. 3, p. 907–914, 1 abr. 2010.

ZANONI, F. et al. Microencapsulation by spray-drying of polyphenols extracted from red chicory and red cabbage: Effects on stability and color properties. **Food Chemistry**, v. 307, p. 125535, 1 mar. 2020.

**ARTIGO I**

**CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA ESTABILIDADE DE MICROCÁPSULAS DE ANTOCIANINAS DE AÇAÍ (*Euterpe oleracea* Mart.) PURIFICADAS OBTIDAS POR *SPRAY DRYER* UTILIZANDO DIFERENTES POLISSACARÍDIOS**

**RESUMO:**

O microencapsulamento por *spray dryer* têm se mostrado uma excelente alternativa para a melhora ou manutenção da estabilidade de antocianinas, quando estas são aplicadas como corantes em alimentos ou na melhora da biodisponibilidade dessas moléculas no organismo humano. No entanto, não existem estudos que avaliem o efeito estabilizador dos polissacarídeos (maltodextrina, Capsul® e goma-arábica) utilizados como materiais de parede, nas antocianinas microencapsuladas. Por isso, este trabalho caracterizou as micropartículas formadas em termos de antocianinas totais, eficiência de encapsulamento, características físico-químicas importantes para produtos em pó, como umidade, atividade de água, higroscopicidade, solubilidade e molhabilidade, cor e morfologia, além de avaliar a estabilidade frente à diferentes condições, como iluminação e temperatura, e ajuste de modelos de isotermas de sorção. Os materiais de parede apresentaram ótima eficiência de encapsulamento (> 96%), sendo o Capsul o melhor protetor das antocianinas expostas a luz, enquanto a goma-arábica a que manteve estabilidade em temperatura de 40 °C. Com relação à coloração, todas as micropartículas mantiveram-se com  $\Delta E^* < 3$ , com alteração da cor imperceptível ao olho humano. Por fim, as microcápsulas produzidas se ajustaram aos modelos de isotermas testados com boa estabilidade com relação à alteração de umidade. Pode-se concluir que mesmo com as antocianinas purificadas, as características físico-químicas e a estabilidade se mantiveram adequadas e corroborando com os resultados já encontrados para outros extratos fenólicos já estudados.

**Palavras-chave:** Microencapsulamento, *spray dryer*, maltodextrina, goma-arábica e Capsul®, isotermas de sorção.

## 1. INTRODUÇÃO

As antocianinas apresentam uma série de atividades bioativas, devido a sua capacidade antioxidante, sendo benéficas para a saúde de quem as consome, com efeitos já comprovados como a prevenção de doenças neurais, cardiovasculares, câncer, inflamações, entre outras (LEE et al., 2017; SHARIF; KHOSHNOUDI-NIA; JAFARI, 2020). Por sua cor atrativa e propriedades bioativas, as antocianinas têm sido empregadas na indústria como ingredientes funcionais e pigmentos (CAI et al., 2022). Porém, essas moléculas são instáveis a fatores como pH, calor, luz, solventes, presença de oxigênio, proteínas e íons metálicos (FANG, 2015; ROBERT; FREDES, 2015). A estabilidade das antocianinas depende de sua própria estrutura e de fatores ambientais, o que dificulta sua ampla utilização em alimentos. Esse fator pode resultar em produtos alimentícios menos atrativos para os consumidores e perdas financeiras para a indústria e o varejo (CAI et al., 2022). A estabilização das antocianinas é, portanto, extremamente crítica para garantir sua qualidade na aplicação em alimentos.

Nesse sentido, o microencapsulamento é uma alternativa importante para aumentar a estabilidade das antocianinas, pois reduz sua exposição a fatores ambientais (CAI et al., 2022; LU et al., 2021). Alguns trabalhos têm demonstrado aumento da estabilidade de antocianinas, quando o microencapsulamento é realizado, sendo esse processo muito utilizado, tanto em pesquisas, quanto nas indústrias (KALUŠEVIC et al., 2017; LACERDA et al., 2016; PIOVESANA; NOREÑA, 2018; YAMASHITA et al., 2017). Esta técnica de secagem por atomização ou *spray dryer* é amplamente utilizada na indústria de alimentos por apresentar baixo custo operacional e possibilitar produção em larga escala de pós secos como produto final (ROSA et al., 2019). É adequada para substâncias sensíveis ao calor, como antocianinas, uma

vez que a temperatura de secagem é baixa (geralmente inferior à 200 °C) e tempo de residência das partículas muito curto (segundos). Assim, a rápida evaporação da água mantém a temperatura das partículas baixa sem afetar sua qualidade de forma expressiva (LU et al., 2021; ROSA et al., 2021).

Polissacarídeos são os materiais de parede que proporcionam maior eficiência de encapsulamento quando comparados com proteínas e lipídeos. O uso desses materiais em processos de microencapsulamento têm como vantagens o baixo custo, a baixa viscosidade, a baixa higroscopicidade, solubilidade desejável, propriedades emulsificantes desejáveis e a alta capacidade de retenção de compostos voláteis (SANTIAGO et al., 2016a; SHARIF; KHOSHNOUDI-NIA; JAFARI, 2020).

A maltodextrina apresenta vantagem econômica e de disponibilidade frente às demais, além de flexibilidade no sistema de produção industrial de alimentos. É derivada da hidrólise ácida de amido de milho. Dependendo do grau de hidrólise, são obtidas maltodextrinas com diferentes pesos moleculares, que afetarão a densidade do revestimento em torno do composto microencapsulado. As maltodextrinas mais utilizadas no microencapsulamento são as com graus de equivalência de dextrose (DE) entre 10 e 20 (KARAASLAN et al., 2021; PIECZYKOLAN; KUREK, 2019; SHARIF; KHOSHNOUDI-NIA; JAFARI, 2020). O Capsul® é uma alternativa aos produtos com base lipídica, pois se trata de um amido modificado quimicamente com grupamentos lipofílicos (octenilsuccinato) que melhoram a solubilidade do pó na matriz lipídica e apresentam ótima propriedade de formação de filmes (SHARIF; KHOSHNOUDI-NIA; JAFARI, 2020; ZANONI et al., 2020). A goma-arábica é composta por ácido d-glicurônico, l-ramnose, d-galactose e l-arabinose, mais 2% de proteína que forma microcápsulas estáveis com alta capacidade de emulsificação e aumenta sua estabilidade, com boa retenção de voláteis, além de apresentar alta solubilidade e baixa

viscosidade (KARAASLAN et al., 2021; ROMERO-GONZÁLEZ et al., 2020; SANTIAGO et al., 2016a).

Para estudos de avaliação do efeito protetor real dos polissacarídeos, sobre as antocianinas é necessário que o microencapsulamento seja realizado com as antocianinas purificadas. No entanto, não foram encontrados trabalhos sobre caracterização e estabilidade de micropartículas de antocianinas purificadas. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi caracterizar antocianinas purificadas, microencapsuladas por secagem em *spray dryer*, com diferentes polissacarídeos (maltodextrina, amido modificado Capsul® e goma-arábica), além de avaliar a estabilidade dessas micropartículas em diferentes condições de armazenamento.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Corantes Naturais e Compostos Bioativos (LaCBio) do Departamento de Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal de Viçosa (UFV), em Viçosa, Minas Gerais, e no Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular do Departamento de Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), em Juiz de fora, Minas Gerais.

### 2.1. MATÉRIA-PRIMA

Foram utilizados frutos de açaí (*Euterpe oleraceae* Mart.) colhidos na ilha das Onças (latitude 1° 26' 34,4" S e longitude 48° 33' 10,5" O). Os frutos foram coletados, selecionados e lavados e tiveram suas sementes extraídas. As partes restantes, epicarpo (casca) e mesocarpo, foram trituradas em *mixer* com adição de água destilada durante 3 min, na proporção de 3:1 de fruto/água. A polpa homogênea resultante foi congelada em ultrafreezer à temperatura de -60 °C até o momento das análises e utilizada como matéria-prima deste experimento.

## 2.2.OBTENÇÃO DO EXTRATO FENÓLICO

A obtenção do extrato fenólico bruto foi realizada seguindo metodologia descrita por Rocha et al., (2018), utilizando como solvente etanol 75% em água, com pH ajustado próximo de 2,0 com ácido clorídrico, em banho ultrassônico (Elmasonic TI-H-10, Elma, Alemanha). Após esse período, a mistura foi filtrada em papel de filtro, Whatman n.º 1, a vácuo, em funil de Büchner, e o volume, aferido em balão volumétrico com solução extratora. Posteriormente, os extratos foram concentrados a vácuo utilizando evaporador rotativo (IKA RV 10 digital), à temperatura máxima de 50 °C para eliminação do álcool até obtenção de teor de sólidos solúveis totais (SST) de aproximadamente 7 °Brix. O teor de sólidos solúveis (°Brix) foi determinado pela leitura direta em refratômetro digital Leica (modelo AR 200, New York, USA). O extrato fenólico bruto foi armazenado em frasco âmbar sob congelamento no ultrafreezer (aproximadamente -60 °C) até a análise.

## 2.3.PURIFICAÇÃO DO EXTRATO FENÓLICO

Para obtenção do extrato purificado de antocianinas, as amostras foram eluídas em cartucho de separação C18 (Sep-Pak Vac 35 cc, Waters), visando a remoção de interferentes (ácido ascórbico, açúcares, aminoácidos, ácidos fenólicos e flavonóis). Inicialmente, o cartucho foi condicionado adicionando-se 50 mL de metanol e 50 mL de água destilada acidificada (0,01% de HCl). Em seguida, uma alíquota de 25 mL do extrato fenólico bruto foi eluída no cartucho de separação. Os interferentes foram, então, removidos por meio da passagem de 50 mL de água destilada acidificada (0,01% de HCl) pelo cartucho, restando-se ali os polifenóis adsorvidos. Para remoção dos compostos fenólicos (ácidos fenólicos e flavonóis), 50 mL de acetato de etila foram passados pelo cartucho, ficando apenas as antocianinas adsorvidas. O extrato purificado foi eluído do cartucho com 50 mL de metanol (RODRIGUEZ-SAONA; WROLSTAD, 2001).

#### 2.4. PREPARO DAS MICROCÁPSULAS POR SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO

Para o preparo das microcápsulas, foram utilizados três materiais de parede, a maltodextrina 10DE, o amido modificado com octenilsuccinato (Capsul®) e goma-arábica. Foram testadas diferentes concentrações de materiais de parede e em diferentes proporções, sendo escolhidas aquelas com maior teor de antocianinas após a secagem: concentração de 30% (m/v) para os materiais escolhidos e os extratos purificados adicionados a essas soluções, na proporção de uma parte de extrato para três partes das soluções dos materiais de parede (v/v). Essas misturas foram homogeneizadas em dois estágios (homogeneizador Tecnolab, marca Tecnohomo), a 30 °C com vazão e pressão ajustadas a 30 L.h<sup>-1</sup> e 500 bar, respectivamente. A secagem por atomização foi realizada em *spray dryer* da marca Buchi, (modelo B-191, Flawil, Switzerland), seguindo-se as condições ótimas propostas por Silva et al., (2013). O fluxo de ar operou em contracorrente, com fluxo de alimentação de aproximadamente 485 mL.h<sup>-1</sup>, correspondente à capacidade de bombeamento de 27%, com temperatura do ar de entrada à 180 ± 5 °C, temperatura de saída do ar igual à 70 ± 5 °C, vácuo de 20 mBar e aspiração de 28 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>. Os pós obtidos foram armazenados na ausência de luz, em sacos de polietileno contendo uma camada de laminado.

#### 2.5. ATIVIDADE DE ÁGUA E UMIDADE

A atividade de água (aw) foi obtida por leitura direta em aparelho medidor de atividade de água (Aqualab 4TE, Decagon Devices), à temperatura de 25 ± 1 °C.

As análises de umidade foram conduzidas segundo normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2008), por método gravimétrico, em estufa a vácuo (TE 395-1, Tecnal) a 70 °C, com vácuo ≤ 100 mm Hg, por 6 h, ou até peso constante.

## 2.6.HIGROSCOPICIDADE, SOLUBILIDADE E MOLHABILIDADE

A higroscopicidade dos pós foi determinada com base em Tonon; Brabet; Hubinger, (2008). Os pós, previamente pesados em cápsulas, e estas foram colocadas em dessecadores contendo soluções saturadas de NaCl (75% de umidade relativa,  $a_w = 0,75$ ), mantidos a  $25 \pm 1$  °C. Após uma semana, foram pesados novamente e a higroscopicidade foi expressa em gramas de umidade absorvida por 100 g de sólidos secos.

A solubilidade do pó foi avaliada de acordo com o método proposto por Cano-Chauca et al., (2005), com modificações. Foram adicionados 100 mL de água destilada a 1 g dos pós e a mistura foi agitada durante 5 min com um misturador. A mistura foi centrifugada a  $3.000 \times g$  durante 10 min. Uma alíquota de 25 mL do sobrenadante foi transferida para placas de Petri, pesadas e secas em estufa a 105 °C durante a noite. A solubilidade foi calculada como a porcentagem de sobrenadante seco em relação à quantidade de pós inicialmente utilizada (1,0 g).

A molhabilidade do pó foi determinada utilizando o método de Fuchs et al., (2006). As amostras de pó (0,1 g) foram polvilhadas sobre a superfície de 100 mL de água destilada a 20 °C, sem agitação. O tempo decorrido até as partículas desaparecerem da superfície foi determinado e usado para fazer uma comparação relativa do ponto de molhabilidade entre as amostras.

## 2.7.RETENÇÃO DE ANTOCIANINAS E TEOR DE ANTOCIANINAS TOTAIS

O teor de antocianinas totais das microcápsulas foi determinado de acordo com metodologia descrita por Lees; Francis, (1972). Para produção da solução estoque dos pós de antocianinas, uma porção de cada pó (aproximadamente 0,2 g) foi diluída em 10 mL de água destilada, sendo assim a solução estoque. As alíquotas foram diluídas em solução de etanol absoluto e HCl  $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$  (85:15, v/v) e transferidas para tubos Falcon de 15 mL. As amostras foram então centrifugadas em centrífuga laboratorial Nüve, (modelo NF1200R, Ancara,

Turquia), a 25 °C por 10 minutos, com força centrífuga relativa de 2800 x g antes da leitura espectrofotométrica, com comprimento de onda de 535 nm, utilizando como coeficiente de absorvidade 98,2 L.cm<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>. Para o cálculo da retenção de antocianinas em cada amostra, a quantidade total de antocianinas no extrato antes da atomização foi determinada em mg.100g<sup>-1</sup> de massa seca, e este valor foi comparado com o teor de antocianinas totais obtidos a partir de cada pó produzido (TONON; BRABET; HUBINGER, 2008).

## 2.8.DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE MICROENCAPSULAMENTO

A determinação da eficiência do processo de microencapsulamento avaliou o teor de antocianinas presentes no complexo formado entre estas e os materiais encapsulantes. Para análise do teor de antocianinas microencapsuladas, a estrutura de revestimento da microcápsula foi desfeita, e foram analisadas também as antocianinas presentes na superfície, seguindo procedimentos descrito por Robert et al., (2010). As antocianinas totais foram quantificadas conforme descrito no item anterior. A porcentagem de compostos de superfície (CS) e a eficiência do processo de microencapsulamento (EM) foram calculadas de acordo com as equações 1 e 2.

$$CS = \frac{\text{Compostos de superfície}}{\text{Total teórico de compostos}} \times 100\% \quad \text{Equação 1}$$

$$EM(\%) = 100 - CS\% \quad \text{Equação 2}$$

## 2.9.MORFOLOGIA E TAMANHO DAS PARTÍCULAS

A morfologia e o tamanho das partículas das diferentes amostras de pó foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (TM3000, Hitachi, Ltd., Tóquio, Japão). As amostras, sem preparo prévio foram depositadas no suporte do microscópio e avaliadas em diferentes lentes de ampliação (50–1500 vezes).

## 2.10. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os pós obtidos foram submetidos a diferentes condições de armazenamento (umidade relativa e atividade de água), para determinar as isotermas de sorção. Para isso utilizou-se seis soluções salinas saturadas ( $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  e  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), para se obter ambientes com umidade relativa de equilíbrio (UR<sub>e</sub>) igual a 11%, 32,8%, 52,9%, 75,3%, 84,3% e 97,3%, respectivamente, correspondendo à uma  $a_w$  de 0,110, 0,328, 0,529, 0,753, 0,843, e 0,973. Os valores foram medidos em 3 repetições, determinando-se as isotermas pelo método gravimétrico estático, à temperatura ambiente (25 °C) (COSTA; MEDEIROS; MATA, 2003).

Para modelagem matemática das isotermas foram ajustados os modelos teóricos e empíricos de Brunauer-Emmett-Teller (BET), Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB), Oswin e Smith, descritos pelas equações apresentadas na Tabela 1. Os critérios utilizados para avaliar o ajuste dos modelos aos dados experimentais foram o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), o erro ( $\epsilon$ ) entre os valores de umidade experimental e predito e a média dos erros ( $|\epsilon_m|$ ). Valores de média dos erros menores que 10% e coeficiente de determinação próximos de 1 foram considerados como indicadores de bons ajustes para as isotermas (PENG et al., 2007).

**Tabela 1.** Modelos matemáticos utilizados no ajuste dos dados das isotermas de sorção dos pós obtidos.

Modelo	Equação
BET	$X_e = \frac{X_m \cdot C_{BET} \cdot a_w [1 - (n + 1) \cdot a_w^n + n \cdot (a_w)^{n+1}]}{(1 - a_w) \cdot [1 + (C_{BET} - 1) \cdot a_w - C_{BET} \cdot (a_w)^{n+1}]}$
GAB	$X_e = \frac{X_m \cdot C_{GAB} \cdot K_{GAB} \cdot a_w}{[(1 - K_{GAB} \cdot a_w) \cdot (1 - K_{GAB} \cdot a_w + C_{GAB} \cdot K_{GAB} \cdot a_w)]}$
Oswin	$X_e = C \cdot \left( \frac{a_w}{1 - a_w} \right)^D$
Smith	$X_e = A + B \cdot \ln(1 - a_w)$

X<sub>e</sub>=umidade de equilíbrio (g de água/g sólidos secos); X<sub>m</sub>=umidade na monocamada molecular (g de água/ g sólidos secos); n=número de camadas moleculares; C<sub>BET</sub>, C<sub>GAB</sub>, K<sub>GAB</sub>, C, D, A, B = constantes dos modelos.

## 2.11. ESTABILIDADE DAS MICROPARTÍCULAS À ESTOCAGEM: EFEITOS DA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE LUZ E TEMPERATURA

Os pós obtidos foram armazenados em diferentes condições para avaliar a estabilidade dos compostos durante estocagem. Os pós foram embalados em filmes transparentes de polietileno, hermeticamente fechados e armazenados em uma câmara de luz (TrueVue® 2, Data color), sob incidência de duas lâmpadas fluorescentes (correspondente à luz do dia), com temperatura monitorada de  $25 \pm 2$  °C. Outro grupo foi acondicionado em sacos de polietileno laminado e armazenado no escuro, com temperatura monitorada de  $25 \pm 2$  °C. Um terceiro grupo de amostras foi acondicionado em embalagem de polietileno laminado e acondicionado em estufa (TE 395-1, Tecnal) com temperatura monitorada de  $40 \pm 2$  °C. Uma porção de cada pó (0,2 g) foi retirada de cada amostra em intervalos de tempo de 15 dias e diluída em 10 mL de água destilada. Essa solução foi utilizada para as análises de estabilidade. As amostras foram avaliadas por um período total de 75 dias quanto ao conteúdo de cor, antocianinas totais e capacidade antioxidante.

### 2.11.1 Colorimetria

As soluções preparadas a partir dos pós foram caracterizadas pela leitura direta de reflectância do sistema de coordenadas retangulares  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , empregando-se a escala de cor Cielab, com iluminante D65 e ângulo de observação de  $10^\circ$ , utilizando-se colorímetro Hunter Lab, modelo Colorquest XE (Reston, EUA). Os valores de  $C^*$  e  $h$  foram calculados a partir das coordenadas  $a^*$  e  $b^*$ , conforme Equações 3 e 4. Ao final dos 75 dias foi calculada a diferença global de cor, comparando-se esses valores com os valores obtidos no tempo 0 para os parâmetros de cor, utilizando a Equação 5.

$$C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2} \quad \text{Equação 3}$$

$$h = \arctan(b^*/a^*) \quad \text{Equação 4}$$

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \text{Equação 5}$$

### 2.11.2 Teor de antocianinas totais

O teor de antocianinas totais das microcápsulas foi determinado de acordo com metodologia descrita por Lees; Francis, (1972). Uma pequena alíquota da amostra foi diluída em etanol/HCl 1,5N (85:15) v/v e transferida para tubo Falcon de 15 mL. As amostras foram então centrifugadas em centrífuga laboratorial marca Nüve (modelo NF1200R, Ancara, Turquia), a 25 °C por 10 min, com força centrífuga relativa de 2.800 x g antes da leitura no espectrofotômetro UV-VIS (UV-M51 marca Bel, Monza, Itália), em comprimento de onda de 535 nm, utilizando como coeficiente de absorvidade 98,2 L.cm<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>.

### 2.11.3 Capacidade antioxidante

A capacidade antioxidante foi determinada pelo ensaio TEAC (Capacidade Antioxidante Equivalente ao Trolox) utilizando o radical ABTS<sup>•+</sup> (2,2'-azinobis-3-etil-benzotiazolina-6-sulfonado). Para a realização da análise utilizou-se a metodologia descrita por Re et al., (1999). Os valores foram corrigidos para μmol equivalente de Trolox por g de pó, e o resultado expresso em capacidade antioxidante equivalente ao Trolox.

## 2.12. ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Os experimentos de caracterização das micropartículas foram realizados em delineamento inteiramente casualizado, com três repetições para os tratamentos e as análises realizadas em duplicatas. Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância pelo teste F e as médias dos tratamentos comparadas entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade, utilizando-se o programa *Statistica* 13.3 (Statsoft Copyright, Inc).

Para o experimento de estabilidade, todas as análises foram realizadas com três repetições e os dados foram expressos em média  $\pm$  desvio padrão. Foi utilizada análise de variância (ANOVA) unilateral em um planejamento fatorial triplo, sendo estes fatores: condição de armazenamento (em três níveis: luz, escuro e 40 °C), tempo (em seis níveis: 0, 15, 30, 45, 60 e 75 dias) e material de parede (maltodextrina, Capsul® e goma-arábica), verificando-se a significância de cada fator e a interação entre os fatores. Quando necessário foi realizado o teste de Tukey para a comparação de médias, ao nível de 5% de significância, utilizando-se o *Statistica* 13.3 (Statsoft Copyright, Inc).

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **3.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MICROCAPSULAS**

##### **3.1.1. Caracterização química e físico-química das microcapsulas**

Os efeitos dos diferentes polissacarídeos estudados no experimento (maltodextrina, Capsul® e goma-arábica), na caracterização química e físico-química, são descritos na Tabela

2.

**Tabela 2.** Caracterização das partículas obtidas do microencapsulamento de antocianinas purificadas de açaí, a partir de diferentes materiais de parede da classe dos carboidratos.

	<b>Maltodextrina</b>	<b>Capsul®</b>	<b>Goma-arábica</b>
<b>Antocianinas totais (mg/100g de pó)</b>	111,00±1,08 <sup>a</sup>	101,77±3,34 <sup>b</sup>	99,87±1,36 <sup>b</sup>
<b>Retenção de ACY (%)</b>	100,7±9,28 <sup>a</sup>	95,25±8,23 <sup>a</sup>	85,35±6,32 <sup>a</sup>
<b>Eficiência encapsulamento (%)</b>	96,15±0,21 <sup>b</sup>	99,05±0,07 <sup>a</sup>	97,8±0,56 <sup>a</sup>
<b>Umidade (%)</b>	3,63±0,87 <sup>b</sup>	6,03±0,22 <sup>a</sup>	4,99±0,23 <sup>ab</sup>
<b>a<sub>w</sub></b>	0,44±0,04 <sup>a</sup>	0,46±0,01 <sup>a</sup>	0,45±0,02 <sup>a</sup>
<b>Higroscopicidade (%)</b>	7,19±0,24 <sup>b</sup>	20,22±7,85 <sup>a</sup>	9,74±0,51 <sup>b</sup>
<b>Solubilidade (%)</b>	90,30±0,22 <sup>a</sup>	54,73±1,88 <sup>c</sup>	78,10±2,78 <sup>b</sup>
<b>Molhabilidade (s)</b>	114±11 <sup>b</sup>	61±3,5 <sup>c</sup>	181±2 <sup>a</sup>
<b>Tamanho das partículas (µm)</b>	7,63±3,1 <sup>a</sup>	7,03±2,51 <sup>ab</sup>	5,4±2,08 <sup>b</sup>

Valores em média ± desvio padrão (DP), n= 3. Significância (p < 0,05): médias seguidas de pelo menos uma mesma letra na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey. ACY = antocianinas.

Com relação ao teor de antocianinas totais presentes no pó obtido, houve diferença significativa (p < 0,05) entre a maltodextrina e os demais materiais de parede (Tabela 2). O pó que teve maltodextrina como material de parede foi o que apresentou maior teor, 111 mg/100 g de pó, seguido do Capsul® 101,77 mg/100 g de pó, e da goma-arábica, 99,87 mg/100 g de pó, que não apresentaram diferença significativa entre si. Já para retenção de antocianinas, não houve diferença significativa (p > 0,05) entre as amostras com diferentes materiais de parede, evidenciando uma retenção em torno de 90%, considerada elevada, a qual protege os pigmentos durante o processo de secagem (Tabela 2). Complementando com os resultados para o teor de antocianinas totais, os pós produzidos com maltodextrina foram os que apresentaram menor eficiência de encapsulamento (p < 0,05) (Tabela 2). Isso mostra, que apesar do alto conteúdo de antocianinas presente no pó que utilizou maltodextrina como material de parede, estes pigmentos não se apresentaram microencapsulados em sua totalidade, mas em parte dispersos no pó. O Capsul® e a goma-arábica, entretanto, apresentaram boa eficiência de encapsulamento, demonstrando então, que as antocianinas se apresentavam retidas nas

cápsulas. A estrutura dos compostos fenólicos, incluindo as antocianinas, pode influenciar no grau e forma de interação com os polissacarídios, o que pode explicar o comportamento diferente dos polissacarídios estudados com relação à eficiência de encapsulamento (ZANONI et al., 2020).

Outros pesquisadores que trabalharam com microencapsulamento de extratos fenólicos contendo antocianinas e os mesmos materiais de parede do presente artigo, encontraram resultados para a eficiência de encapsulamento entre 75 e 93%, porém, os extratos fenólicos continham, além das antocianinas, outros compostos (MEHRAN; MASOUM; MEMARZADEH, 2020; ROSA et al., 2019; ZHANG et al., 2020). Essas diferenças podem ser explicadas pela concentração de material de parede utilizado, pois maiores concentrações conseguem cobrir mais moléculas de antocianinas e melhorar a eficiência, além das diferenças nas condições de secagem e nas propriedades de cada material de parede, pois quando utilizados em mistura também alteram a eficiência de encapsulamento.

Segundo Santiago et al., (2016), a utilização do Capsul® se mostra bastante vantajosa, uma vez que diferente dos demais materiais de parede, este apresenta grupamentos lipofílicos que podem ser utilizados em matrizes lipídicas, sendo indicado para algumas aplicações em sistemas de entrega de compostos bioativos. Outro material de destaque é a goma-arábica, um material muito eficiente em termos de retenção de antocianinas. Apresenta-se, desta forma, algumas vantagens da escolha destes materiais como agentes encapsulantes.

Em produtos desidratados, as propriedades físico-químicas auxiliam na identificação do comportamento do produto ao longo do período de armazenamento. Logo, as medidas mais importantes para este tipo de produto relacionam-se com o seu comportamento frente à água. São elas o teor de umidade, atividade de água, higroscopicidade, molhabilidade e solubilidade. Além destas, outra medida importantíssima quando se trata de corantes é a análise colorimétrica que diz respeito à cor apresentada pelos pós obtidos.

O teor de umidade do pó que utilizou Capsul® foi o maior, 6,03%, e o pó com maltodextrina o menor, 3,63% (Tabela 2). Já para a goma-arábica, não houve diferença significativa dos demais materiais de parede, apresentando 4,99% de umidade. Não houve, no entanto, diferença significativa ( $p > 0,05$ ) entre os materiais de parede para a atividade de água ( $a_w$ ). Segundo Pieczykolan & Kurek, (2019), o teor de umidade é influenciado pela temperatura e fluxo de secagem no *spray dryer*, no entanto, as condições de secagem foram as mesmas para todos os pós. Com isso, pode-se inferir que os materiais de parede, por possuírem estruturas químicas diferentes, e, portanto, sítios que podem apresentar maior ou menor interação com a água, foram os responsáveis pela diferença no teor de umidade dos pós.

Para o parâmetro de higroscopicidade, o qual não é desejável em produtos em pó, por alterar as características físico-químicas do produto e até as características do pigmento encapsulado, gerando problemas para a indústria na utilização destes produtos, o pó com Capsul® diferiu significativamente ( $p < 0,05$ ) dos demais, apresentando maior porcentagem com 20,22% (Tabela 2). Para a solubilidade e molhabilidade, houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) para todos os materiais de parede, sendo o mais solúvel o pó com maltodextrina (90,30%) e o menos solúvel o pó com Capsul® (54,73%), apesar de sua maior higroscopicidade (Tabela 2). A molhabilidade é desejável no desenvolvimento de produtos em pó, pois quanto maior a molhabilidade mais rápido ele será dissolvido, facilitando seu consumo. Nesse sentido, o material que apresentou maior molhabilidade foi justamente o Capsul®, sendo molhado em cerca de 60 s, seguido da maltodextrina e da goma-arábica, com 114 s e 181 s, respectivamente.

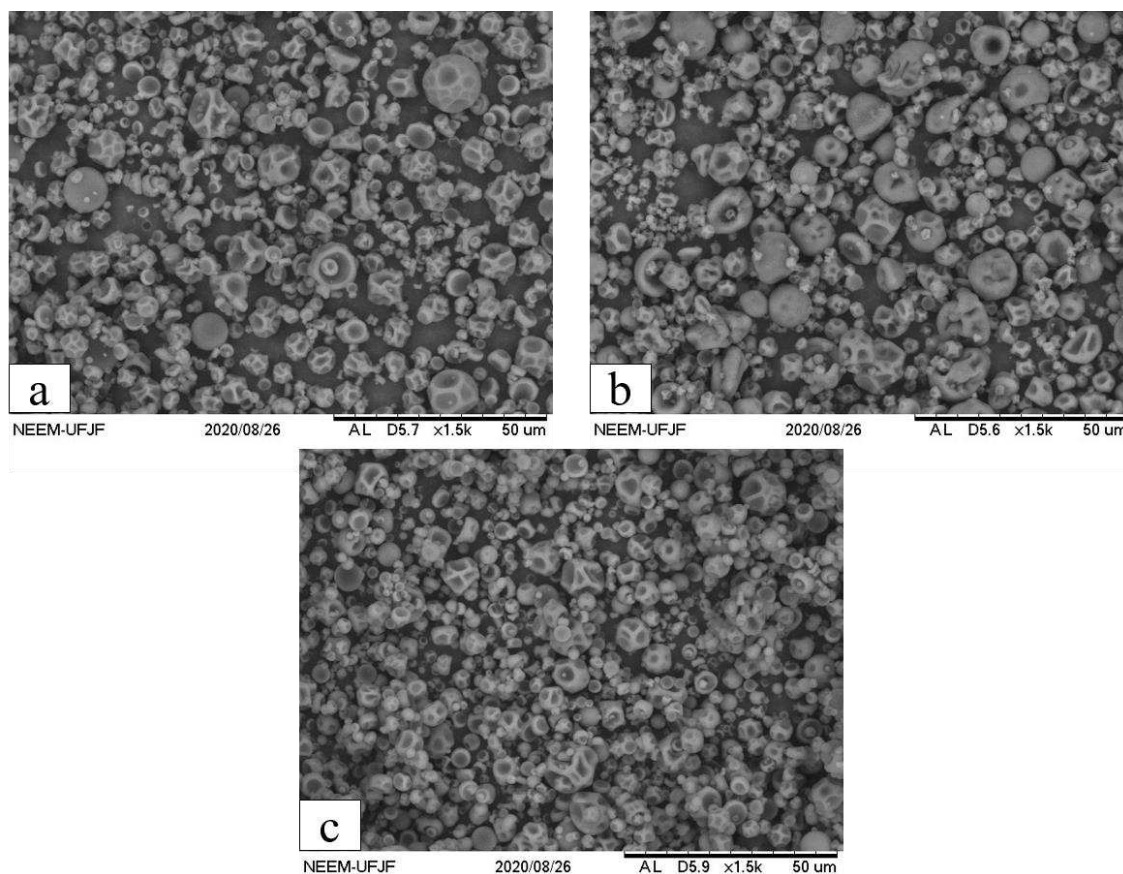
Esses resultados podem ser explicados pela diferença de estrutura química de cada material de parede, com isso ocorrem reações com a umidade presente no ambiente. A maltodextrina possui mais hidroxilas podendo interagir por ligações de hidrogênio com a água, já o Capsul® e a goma arábica apresentam estruturas mais hidrofóbicas, dificultando essa interação. Assim como para o teor de umidade, além da estrutura química diferenciada dos

materiais de parede utilizados, as condições de secagem também influenciam na higroscopicidade e molhabilidade.

Já os fatores que afetam a solubilidade dos pós são tamanho de partícula, que quanto menores elas forem, maior será a solubilidade do pó, e a capacidade de formar aglomerados, que também aumenta a solubilidade. Nesse sentido, quanto maior o teor de umidade, mais macia é a partícula e mais fácil a sua dissolução (PIECZYKOLAN; KUREK, 2019). Essa relação, porém, não foi observada neste estudo, visto que o Capsul® apresentou maior teor de umidade e menor solubilidade, provavelmente associada à sua superfície lipídica.

Outra relação que se pode fazer é que o baixo teor de umidade limita a capacidade de absorção de água das partículas e, dessa forma, o alto teor de umidade apresentado pelo Capsul® após o processo de secagem, apesar de ser um composto com cadeias hidrofóbicas, pode ter relação com a alta higroscopicidade apresentada por ele (ROSA et al., 2021).

A morfologia das partículas dos pós obtidos por secagem em *spray dryer* relaciona-se com outras características físico-químicas do produto e aos parâmetros do processo de secagem, e por essa razão, esse atributo foi avaliado. Similarmente, o tamanho das partículas também influencia nas características sensoriais e tecnológicas dos produtos onde este pó será utilizado. Na Figura 1, são apresentadas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), das partículas dos pós das amostras estudadas.



**Figura 1.** Micrografia eletrônica de varredura dos pós obtidos em *spray dryer* de antocianinas purificadas de açai utilizando como agentes encapsulantes a) maltodextrina, b) Capsul® e c) goma-arábica, com aumento de 1500x.

Analisando as micrografias apresentadas na Figura 1, pode-se verificar que não há diferenças morfológicas entre as partículas das diferentes misturas. Além disso, todas as amostras apresentaram dois tipos de morfologias de partículas, sendo a mais predominante de partículas com invaginações provenientes do processo de secagem por atomização e outras poucas de maior esfericidade.

Resultados semelhantes foram encontrados por Zhang et al., (2020), em microcápsulas de antocianinas obtidas por emulsificação/gelificação seguida de secagem por atomização. Eles atribuíram o aparecimento de ondulações na superfície das partículas à rápida perda de água

durante o processo de secagem. Da mesma forma, Rosa et al., (2019), que estudaram extrato de mirtilo microencapsulado com maltodextrina por *spray dryer*, encontraram este tipo de estrutura e atribuíram às taxas de evaporação da água durante a secagem. Embora existam estas concavidades na superfície da partícula, pouca ou nenhuma rachadura aparente é observada nas microcápsulas, o que comprova a estabilidade dos materiais de parede estudados às temperaturas de secagem no *spray dryer*.

Com relação ao tamanho das partículas, a Tabela 2 apresenta os tamanhos medidos, nos quais houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre os pós obtidos com maltodextrina e goma-arábica, e o Capsul® não diferiu dos demais. As partículas maiores foram obtidas da maltodextrina com 7,63  $\mu\text{m}$ , seguida do Capsul® com 7,03  $\mu\text{m}$  e da goma-arábica com 5,4  $\mu\text{m}$ .

O controle de tamanho das partículas obtidas por secagem por atomização é um trabalho bastante desafiador como relatado no trabalho de revisão apresentado por Sharif; Khoshnoudi-Nia; Jafari, (2020), isso explica a grande variação de tamanho apresentada pelas partículas dos pós obtidos. Além disso, o tamanho é influenciado fortemente pelos parâmetros utilizados no *spray dryer* durante a secagem, que devem ser o mais uniforme possível durante todo o processo (ROSA et al., 2019).

### **3.1.2. Caracterização colorimétrica das microcápsulas**

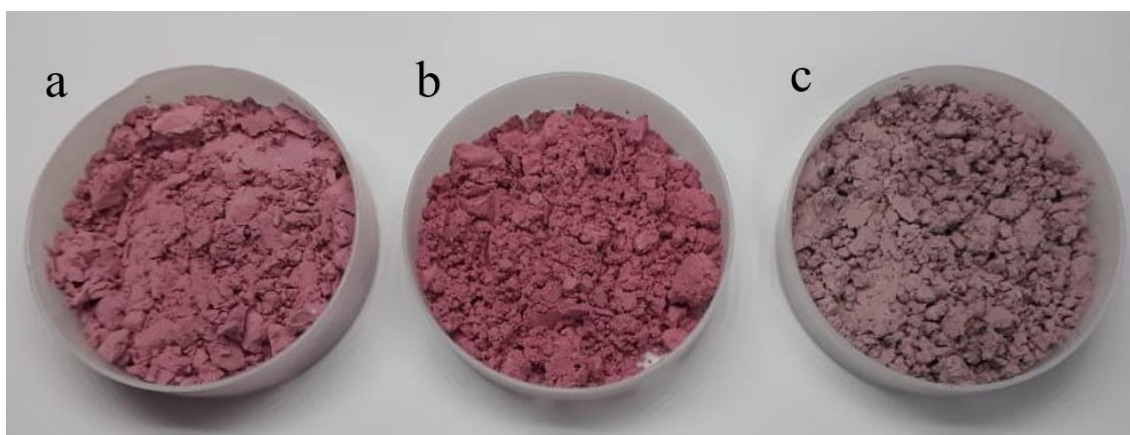
Na Tabela 3, são apresentados os valores dos parâmetros colorimétricos medidos para as partículas obtidas por atomização e os valores de pH medidos nas soluções antes da secagem. A coloração dos pós obtidos é influenciada diretamente pelo pH das soluções, pois cada material de parede possui uma estrutura química, alterando o pH do meio e conseqüentemente a estrutura química das antocianinas presentes nele. Portanto, ocorre a mudança da coloração destas moléculas.

Na Figura 2, pode-se verificar a diferença visível na coloração dos pós obtidos, confirmando os resultados apresentados pelos parâmetros colorimétricos.

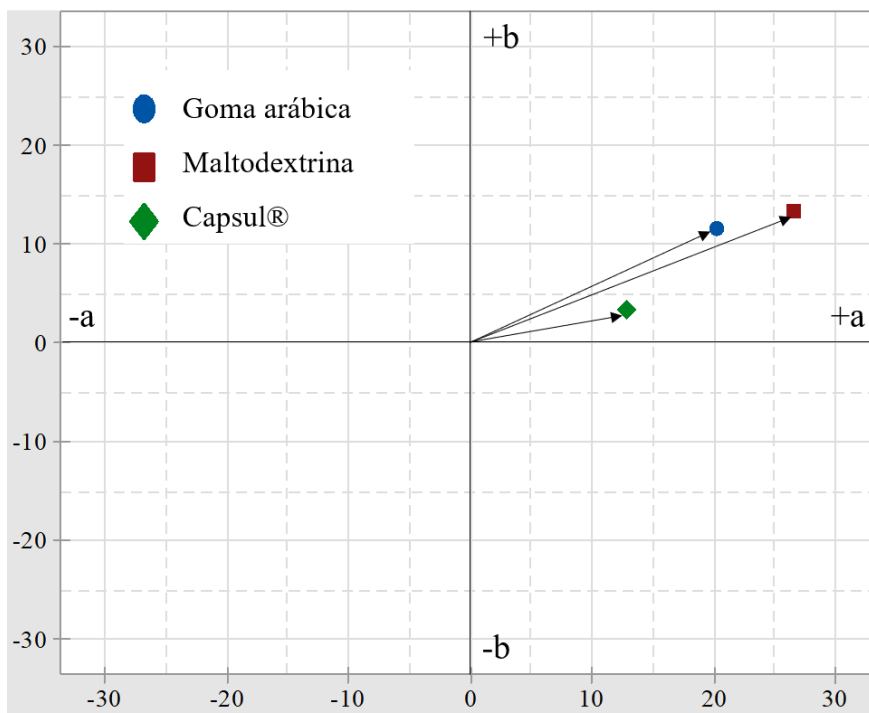
**Tabela 3.** Parâmetros colorimétricos dos pós obtidos por atomização e valores de pH das soluções antes da secagem.

<b>Material de parede</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>	<b>C*</b>	<b>h* (graus)</b>	<b>pH</b>
Maltodextrina	35,37±0,29 <sup>a</sup>	26,55±0,06 <sup>a</sup>	13,26±0,10 <sup>a</sup>	29,68±0,08 <sup>a</sup>	26,57±0,15 <sup>b</sup>	2,66
Capsul®	30,34±0,17 <sup>b</sup>	12,80±0,13 <sup>c</sup>	3,28±0,11 <sup>c</sup>	13,22±0,15 <sup>c</sup>	14,38±0,33 <sup>c</sup>	2,22
Goma-arábica	34,96±0,32 <sup>a</sup>	20,29±0,11 <sup>b</sup>	11,56±0,22 <sup>b</sup>	23,36±0,20 <sup>b</sup>	29,66±0,37 <sup>a</sup>	4,35

Valores em média ± desvio padrão (DP), n= 3. Significância (p < 0,05): médias seguidas de pelo menos uma mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey.



**Figura 2.** Pós obtidos a partir da secagem por atomização em *spray dryer* de antocianinas purificadas de açaí microencapsuladas com a) maltodextrina b) Capsul® e c) goma-arábica.



**Figura 3.** Plano colorimétrico dos pós obtidos, construído com os valores de C\* (saturação) e h\* (ângulo de tonalidade).

Por meio da Tabela 3 e evidenciado na Figura 2, pôde-se verificar que a coloração para cada material de parede diferiu significativamente ( $p < 0,05$ ) para todos os parâmetros colorimétricos medidos, com exceção da luminosidade que foi igual estatisticamente para maltodextrina (35,37) e goma-arábica (34,96), que obtiveram maior luminosidade comparada ao Capsul® (30,34). A coordenada colorimétrica  $a^*$  varia do vermelho (+a) ao verde (-a), e as amostras, apesar de diferirem significativamente entre si ( $p < 0,05$ ), são todas positivas evidenciando uma proximidade da coloração vermelha. Assim como para os valores para coordenada colorimétrica  $b^*$ , que variam do amarelo (+b) ao azul (-b), onde os parâmetros obtidos para as amostras foram positivos, indicando misturas de cor com maior proximidade para o amarelo. Por fim, utilizando os parâmetros Chroma e hue, que levam em consideração  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , podemos enfim, concluir a coloração exata das amostras.

O parâmetro hue ( $h^*$ ) é chamado de tonalidade, caracterizando a qualidade da cor e está associada aos comprimentos de onda do espectro visível, já o parâmetro Chroma ( $C^*$ ) é chamado de saturação da cor e define a intensidade da tonalidade, diferenciando cores fortes de fracas (STRINGHETA; FREITAS, 2021). A Figura 3 apresenta o plano colorimétrico com a localização de cada valor da amostra obtida para a saturação ( $C^*$ ) e o ângulo de tonalidade ( $h^*$ ). Logo, utilizando os valores encontrados para as amostras dos pós, após suspensão em água, vê-se que o Capsul® exibiu coloração vermelha com baixa saturação (13,22), e os demais materiais de parede apresentaram coloração laranja, sendo a maltodextrina com maior saturação de cor (29,68), do que a goma-arábica (23,36).

Os resultados apresentados para a coloração dos pós podem ser explicados pelos diferentes pHs obtidos da mistura das antocianinas com os materiais de parede, pois as antocianinas, como se sabe, possuem amplo espectro de cor a qual é totalmente dependente do pH do meio. As antocianinas são mais estáveis em pH menor do que 3, onde se apresentam principalmente como cátions flavílicos de coloração vermelha. Em pH maior do que 4, as antocianinas adotam as formas carbinol (incolor) e chalcona (amarelada). Esta, por sua vez, pode sofrer degradações químicas produzindo ácidos fenólicos (BRITO et al., 2017; FANG, 2014).

Além disso, estudos realizados por Santiago et al., (2016), que também utilizaram como materiais de parede a maltodextrina, Capsul® e goma-arábica em suco de romã contendo antocianinas, atribuíram as colorações mais alaranjadas dos pós obtidos com maltodextrina e goma-arábica ao uso de pós mais brancos e que interferem na leitura aumentando o valor de  $b^*$  e  $L^*$ , corroborando com o encontrado no presente estudo.

O trabalho de Norkaew et al., (2019), atribuiu a diferença na coloração de seus pós, à variação química estrutural das antocianinas frente aos diferentes pHs, aos diferentes materiais de parede utilizados e as temperaturas de secagem utilizadas para obter os produtos

encapsulados. Sendo estes os fatores possíveis para a diferença de coloração apresentada no presente artigo.

### 3.2.ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Na Tabela 4, são apresentados os parâmetros e constantes estimados para os modelos testados no ajuste das isotermas de adsorção. Foram testados os modelos de BET, GAB, OSWIN e SMITH. Os dois primeiros modelos, BET e GAB, são baseados na teoria de sorção da água e são muito utilizados para produtos alimentícios em pó (FENNEMA; DAMODARAN; PARKIN, 2010; VIANA et al., 2019). Já o modelo de OSWIN é composto por apenas duas constantes de fácil linearização, sendo uma vantagem sobre os demais modelos (PARK et al., 2008). Por fim, o modelo de SMITH é mais utilizado para descrever isotermas de materiais biológicos, como amido e celulose (PENG et al., 2007).

Os modelos de BET e GAB fornecem o valor da umidade na monocamada ( $X_m$ ), que indica a quantidade de água necessária para a formação de uma monocamada de água sobre os sítios específicos na superfície do alimento. Esse parâmetro é importante, pois fornece uma estimativa do conteúdo de água no qual se tem a estabilidade máxima de um produto desidratado (FENNEMA; DAMODARAN; PARKIN, 2010).

Para os pós obtidos com maltodextrina, Capsul® e goma-arábica temos os seguintes valores de monocamada para o modelo de BET 26,94%, 0,91% e 1,28%, respectivamente, sendo o pó obtido a partir do Capsul® o menos estável (Tabela 4). Essas diferenças no valor de monocamada podem ser justificadas pela estrutura química diferente de cada material de parede utilizado para produzir as microcápsulas. Já pelo modelo de GAB foram apresentados os seguintes valores de monocamada 1,14% para a maltodextrina, 1,13% para o Capsul® e 1,59% para a goma-arábica (Tabela 4). Nesse caso, os valores foram mais próximos, mostrando que a estabilidade dos pós sob diferentes condições de umidade relativa é muito semelhante. As

diferenças entre valores de monocamadas para os modelos de BET e GAB provavelmente se deram pela diferença na equação de obtenção deles. De maneira geral, os dois modelos apresentaram valores de  $R^2$  (coeficiente de determinação) próximos à 1 e de  $|\varepsilon_m|$  (erro relativo médio) inferiores a 10%, evidenciando o ajuste adequado dos modelos aos dados experimentais.

Estudos realizados por Romero-González et al. (2020) também utilizaram o modelo de GAB para descrever as isotermas de sorção de antocianinas microencapsuladas por liofilização, utilizando diversos polissacarídeos como materiais de parede, obtendo ajustes satisfatórios deste modelo aos dados.

Assim como os modelos descritos anteriormente, OSWIN e SMITH também apresentaram excelente ajuste dos modelos aos dados experimentais, com valores de  $R^2$  próximos à 1 e de  $|\varepsilon_m|$  inferiores à 10%, indicando que qualquer dos modelos testados podem ser utilizados para descrever as isotermas de adsorção dos pós estudados nesta pesquisa.

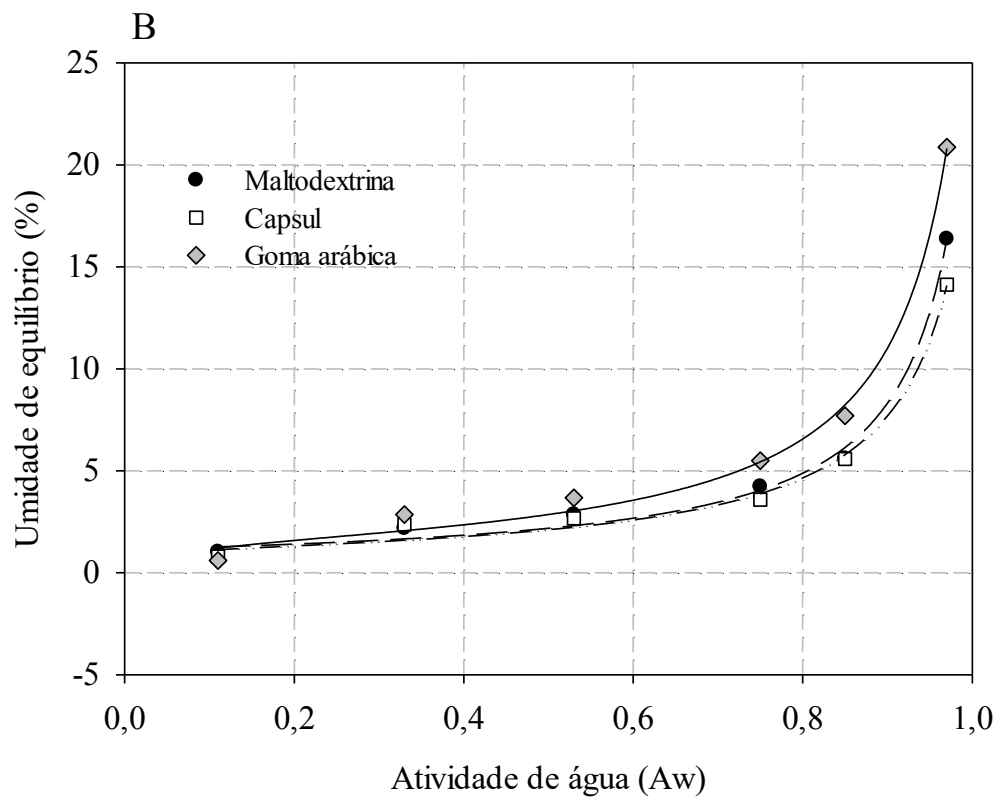
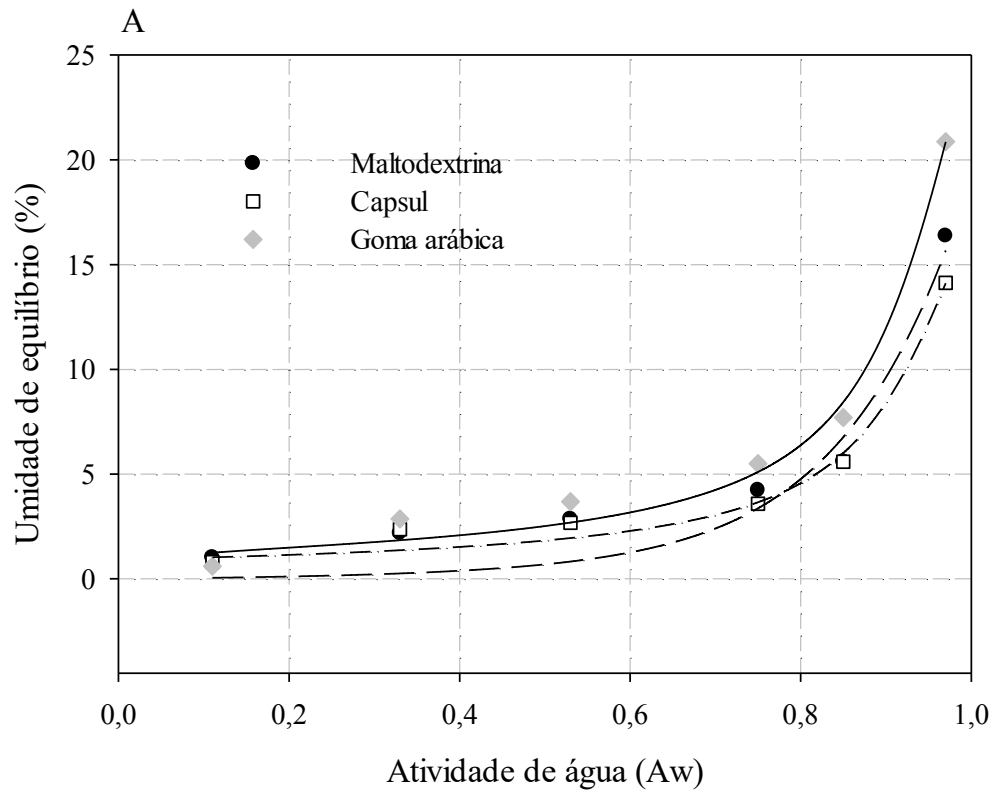
Levando-se em consideração os modelos apresentados e seus parâmetros, foram gerados gráficos para representar as isotermas de adsorção das microcápsulas formadas pelos diferentes materiais de parede, que são apresentadas na Figura 4.

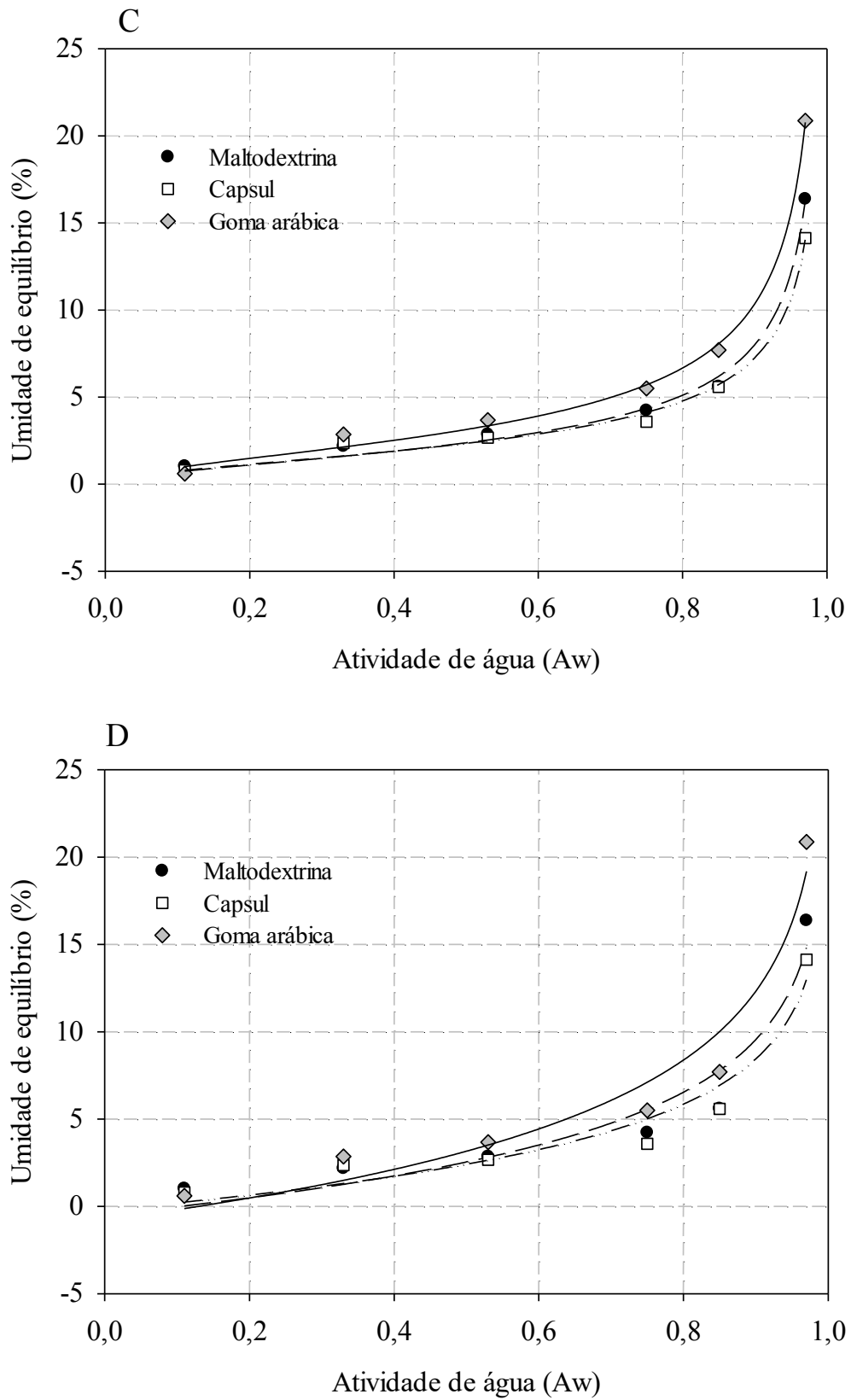
Por meio das isotermas de adsorção obtidas na figura 4, pode ser observado que o pó que utilizou Capsul® como material de parede adsorveu menor quantidade de água que os demais, seguido da maltodextrina e da goma-arábica, respectivamente. Essas diferenças podem ser justificadas mais uma vez, pela diferença na estrutura química de cada material de parede utilizado, que impacta diretamente na higroscopicidade do pó. Além disso, quanto menor o tamanho das partículas, maior é a superfície exposta para reações e, conseqüentemente, maior a adsorção de água do ambiente (TONON; BRABET; HUBINGER, 2010). O perfil das curvas obtidas ainda indica que quanto maior a atividade de água, maior o comportamento higroscópico das amostras, indicando que a umidade relativa do ambiente de armazenamento

desses produtos deve ser controlada de modo a impedir reações indesejáveis causadas por essa higroscopicidade.

**Tabela 4.** Estimativa dos parâmetros dos modelos das isotermas de adsorção dos pós obtidos por diferentes materiais de parede.

Modelo	Parâmetros e Constantes	Agente encapsulante		
		Maltodextrina	Capsul®	Goma-arábica
<b>BET</b>	$X_m$	26,941	0,910	1,283
	C	0,013	12644,110	50,614
	N	10,696	36,530	39,126
	$R^2$	0,964	0,992	0,994
	$\varepsilon_m$	0,781	0,171	0,175
<b>GAB</b>	$X_m$	1,140	1,126	1,587
	K	0,960	0,949	0,953
	C	34179,600	75,239	17,941
	$R^2$	0,997	0,996	0,997
	$\varepsilon_m$	0,084	0,068	0,068
<b>OSWIN</b>	C	2,371	2,336	3,136
	D	0,553	0,516	0,544
	$R^2$	0,997	0,996	0,998
	$\varepsilon_m$	0,099	0,059	0,028
<b>SMITH</b>	A	-0,484	-0,191	-0,791
	B	4,361	3,755	5,698
	$R^2$	0,965	0,971	0,975
	$\varepsilon_m$	0,000	0,000	0,000





**Figura 4.** Isothermas de adsorção das amostras em pó obtidas por diferentes materiais de parede, ajustadas pelos modelos de BET (A), GAB (B), OSWIN (C) e SMITH (D).

### 3.3. ESTABILIDADE DOS PÓS EM ESTOCAGEM: LUZ, ESCURO E 40 °C

Na Tabela 5 é apresentada a variação do teor de antocianinas totais ao longo do armazenamento durante 75 dias dos pós obtidos com os diferentes materiais de parede em diferentes condições como luz, escuro e 40 °C. Nela estão apresentados os resultados em valores e com dados estatísticos, pelos quais pode-se concluir que houve efeito significativo ( $p < 0,05$ ) da interação entre a condição de armazenamento, o tipo de material de parede e o tempo de armazenamento.

As partículas de antocianinas microencapsuladas com maltodextrina diferiu significativamente ( $p < 0,05$ ) com relação à condição de armazenamento apenas no dia 75, no qual a luz apresentou maior teor de antocianinas que nas demais condições (Tabela 5). Já para o Capsul® essa diferença foi verificada nos dias 45 e 75 onde o armazenamento sob luz apresentou maior teor de antocianinas que nas demais (Tabela 5). Por fim, para a goma-arábica houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) nos dias 45, 60 e 75, só que neste caso o teor de antocianinas dos pós armazenados sob a luz foi menor que os demais (Tabela 5).

Com relação ao armazenamento sob a luz, os pós obtidos com Capsul® mantiveram o teor de antocianinas estável ao longo do tempo, no entanto os com goma-arábica e Capsul® diminuíram ao longo do tempo, sendo que no dia 75 o pó com maltodextrina apresentou maior teor de antocianinas em relação ao dia 0 (Tabela 5). Para o escuro, de maneira geral não houve mudanças significativas para os pós, apenas aqueles com maltodextrina tiveram maior redução do teor de antocianinas ao longo do tempo (Tabela 5). Por fim, em temperatura de 40 °C, os pós com maltodextrina e Capsul® diminuíram seu teor de antocianinas após 15 dias e depois se mantiveram estáveis, e a goma-arábica manteve os teores estáveis durante os 75 dias de armazenamento (Tabela 5).

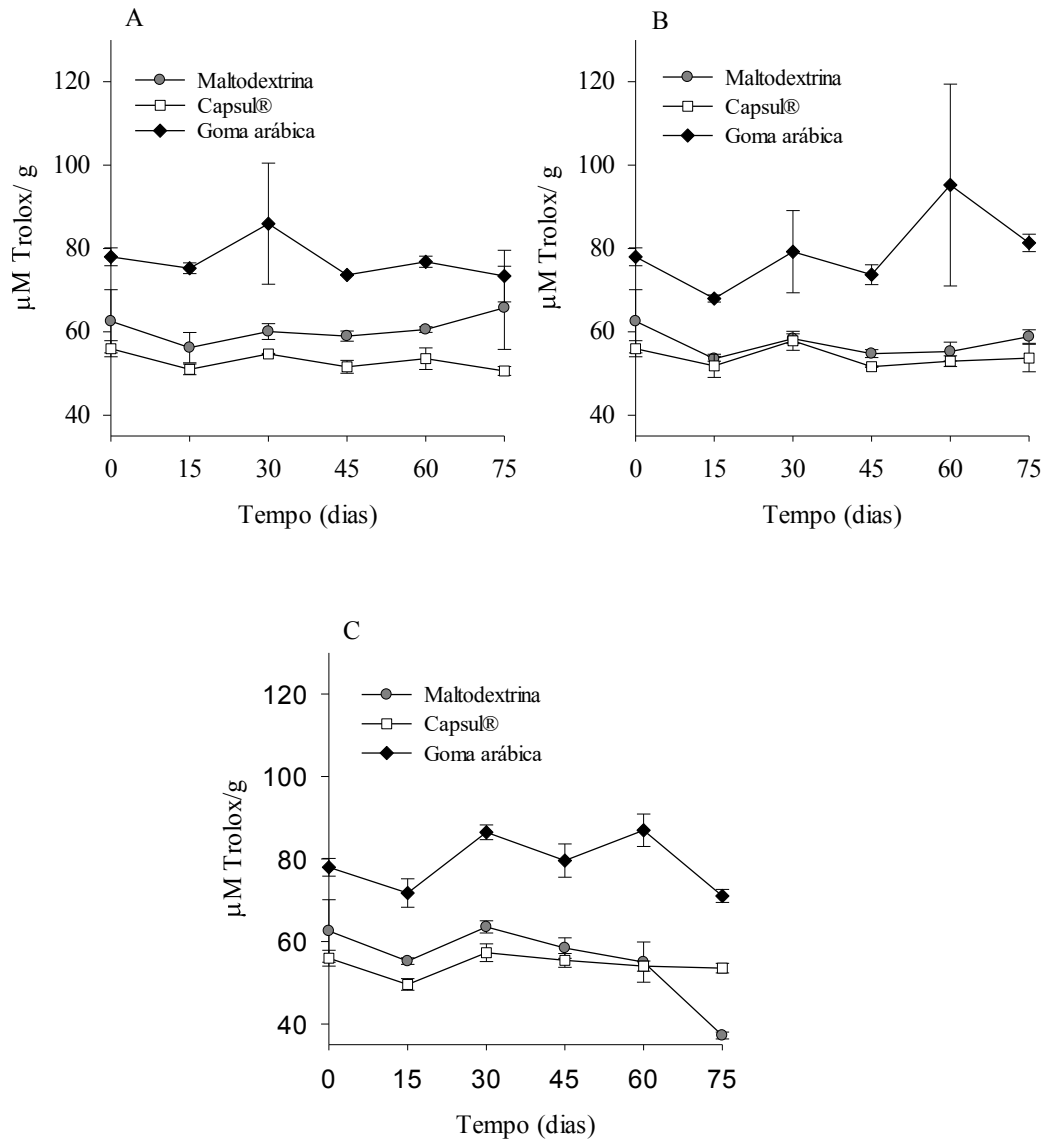
Levando-se em conta os tempos de armazenamento apenas, os pós obtidos com maltodextrina tiveram maior teor de antocianinas que os demais no dia 0, nos demais dias 15, 30 e 45 não houve diferença significativa entre os teores de antocianinas para os três materiais de parede e, nos dias 60 e 75 os pós com Capsul® tiveram menores teores de antocianinas que os demais (Tabela 5).

**Tabela 5.** Variação do teor de antocianinas (mg/100g de pó) dos pós obtidos com diferentes materiais de parede durante 75 dias de armazenamento em diferentes condições: luz, escuro e 40 °C.

Material de parede	Condição de armazenamento	Dias					
		0	15	30	45	60	75
Maltodextrina	Luz	111,51 <sup>Aaα</sup>	97,47 <sup>Aaβ</sup>	100,48 <sup>Aaβ</sup>	94,78 <sup>Aaβ</sup>	100,01 <sup>Aaβ</sup>	111,33 <sup>Aaα</sup>
	Escuro	111,51 <sup>Aaα</sup>	98,37 <sup>Aaβγ</sup>	96,59 <sup>Aaβγ</sup>	92,89 <sup>Aaγ</sup>	103,71 <sup>Aaαβ</sup>	102,31 <sup>Abβ</sup>
	40 °C	111,51 <sup>Aaα</sup>	98,14 <sup>Aaβ</sup>	97,99 <sup>Aaβ</sup>	94,52 <sup>ABaβ</sup>	102,21 <sup>Aaβ</sup>	97,26 <sup>Abβ</sup>
Capsul®	Luz	99,85 <sup>Baα</sup>	94,50 <sup>Aaα</sup>	97,08 <sup>Aaα</sup>	96,32 <sup>Aaα</sup>	98,05 <sup>AaBa</sup>	100,44 <sup>Baα</sup>
	Escuro	99,85 <sup>Baα</sup>	92,16 <sup>Aaαβ</sup>	92,90 <sup>Aaαβ</sup>	87,97 <sup>Abβ</sup>	95,59 <sup>Baαβ</sup>	94,58 <sup>Baαβ</sup>
	40 °C	99,85 <sup>Baα</sup>	89,00 <sup>Baβ</sup>	91,80 <sup>Aaαβ</sup>	88,10 <sup>Bbβ</sup>	93,44 <sup>Baαβ</sup>	88,43 <sup>Bbβ</sup>
Goma-arábica	Luz	100,65 <sup>Baα</sup>	95,90 <sup>Aaαβ</sup>	93,65 <sup>Aaαβγ</sup>	83,69 <sup>Bbδ</sup>	91,56 <sup>Bbβγδ</sup>	85,92 <sup>Cbγδ</sup>
	Escuro	100,65 <sup>Baα</sup>	95,02 <sup>Aaα</sup>	96,40 <sup>Aaα</sup>	94,07 <sup>Aaα</sup>	100,92 <sup>ABaα</sup>	102,25 <sup>Aaα</sup>
	40 °C	100,65 <sup>Baα</sup>	96,88 <sup>Aaα</sup>	94,27 <sup>Aaα</sup>	96,81 <sup>Aaα</sup>	96,68 <sup>ABaα</sup>	99,14 <sup>Aaα</sup>

Valores expressos em média, n = 3. Significância (p < 0,05): médias seguidas de pelo menos uma mesma letra maiúscula na coluna para a mesma condição de armazenamento e no mesmo tempo não diferem entre si no material de parede pelo teste de Tukey; médias seguidas de pelo menos uma letra minúscula na coluna para o mesmo material de parede e no mesmo tempo não diferem entre si na condição de armazenamento pelo teste de Tukey; médias seguidas pela mesma letra grega na linha para o mesmo material de parede e na mesma condição de armazenamento não diferem entre si durante o tempo pelo teste de Tukey.

A Figura 5 apresenta as variações de capacidade antioxidante ao longo do armazenamento por 75 dias dos pós obtidos com os diferentes materiais de parede na presença e ausência de luz e a 40 °C. Utilizando-se esta figura, pode-se verificar que fica evidente que a capacidade antioxidante não apresentou variação significativa ao longo do tempo e nem para as condições de armazenamento para os três materiais de parede. A média das capacidades antioxidantes para os três materiais de parede apresentou diferença significativa ( $p < 0,05$ ), pelo teste de Tukey, sendo a goma-arábica com 78,47, a maltodextrina com 57,75 e o Capsul® com 53,74 expressos em  $\mu\text{M}$  de Trolox equivalente/ g de pó.



**Figura 5.** Variação da capacidade antioxidante medida pelo método ABTS, nos pós obtidos com diferentes materiais de parede ao longo de 75 dias de armazenamento nas seguintes condições A) luz, B) escuro e C) 40 °C.

A análise das coordenadas colorimétricas  $a^*$  e  $b^*$  isoladas não é a melhor forma de avaliar a cor de um alimento, pois estes apresentam misturas de cores e essas coordenadas medem cores puras. Logo, torna-se mais interessante a avaliação dos parâmetros Chroma ( $C^*$ ) e hue ( $h^*$ ), que medem, respectivamente, tonalidade e saturação. Isso porque em processos de degradação de antocianinas, podem ocorrer mudanças quanto a sua coloração, como a

diminuição da intensidade da cor, pela perda de saturação, e/ou mudança na tonalidade, pela formação de compostos de degradação, resultando em cores diferentes da original.

Na Tabela 6 estão representados os valores numéricos e dados estatísticos da variação dos parâmetros colorimétricos  $L^*$ ,  $C^*$  e  $h^*$  ao longo do armazenamento por 75 dias dos pós obtidos com os diferentes materiais de parede em diferentes condições como presença e ausência de luz e a 40 °C. Com esses dados foi possível concluir que houve efeito significativo ( $p < 0,05$ ) da interação entre a condição de armazenamento, o tipo de material de parede e o tempo de armazenamento.

Altos valores de  $L^*$  indicam cores com maior luminosidade, onde os valores obtidos para esse parâmetro variaram entre 30,43 e 41,04 (Tabela 6). Da mesma forma, elevados valores de  $C^*$  indicam cores puras e intensas, sendo encontrados valores iguais a 31,16 para pós obtidos com maltodextrina e 3,13 para o Capsul®, indicando que este material de parede que apresentou os menores valores para este parâmetro (Tabela 6). Por fim, baixos valores de  $h^*$  indicam uma tendência para o vermelho, dadas pelas antocianinas presentes nos pós, no qual o Capsul® apresentou menores valores, indicando a coloração vermelha. Por outro lado, os demais materiais de parede apresentaram coloração mais próxima do laranja, com maiores valores de  $h^*$  (Tabela 6).

Levando-se em consideração as condições de armazenamento, os valores de  $C^*$  variaram ao longo do tempo para todos os materiais de parede quando armazenados na presença e ausência de luz, enquanto que a 40 °C houve uma diminuição da variação no final dos 75 dias de armazenamento (Tabela 6). Para os valores de  $h^*$ , sob a luz, os pós com maltodextrina e Capsul® não variaram ao longo do tempo e a goma-arábica apresentou pequena variação (Tabela 6). Na ausência de luz e armazenamento em 40 °C, a maltodextrina não apresentou variação e os demais materiais de parede apresentaram pouca variação ao longo do tempo (Tabela 6).

**Tabela 6.** Variação dos parâmetros colorimétricos L\*, C\* e h\* (graus) dos pós obtidos com diferentes materiais de parede durante 75 dias de armazenamento em diferentes condições: luz, escuro e 40 °C.

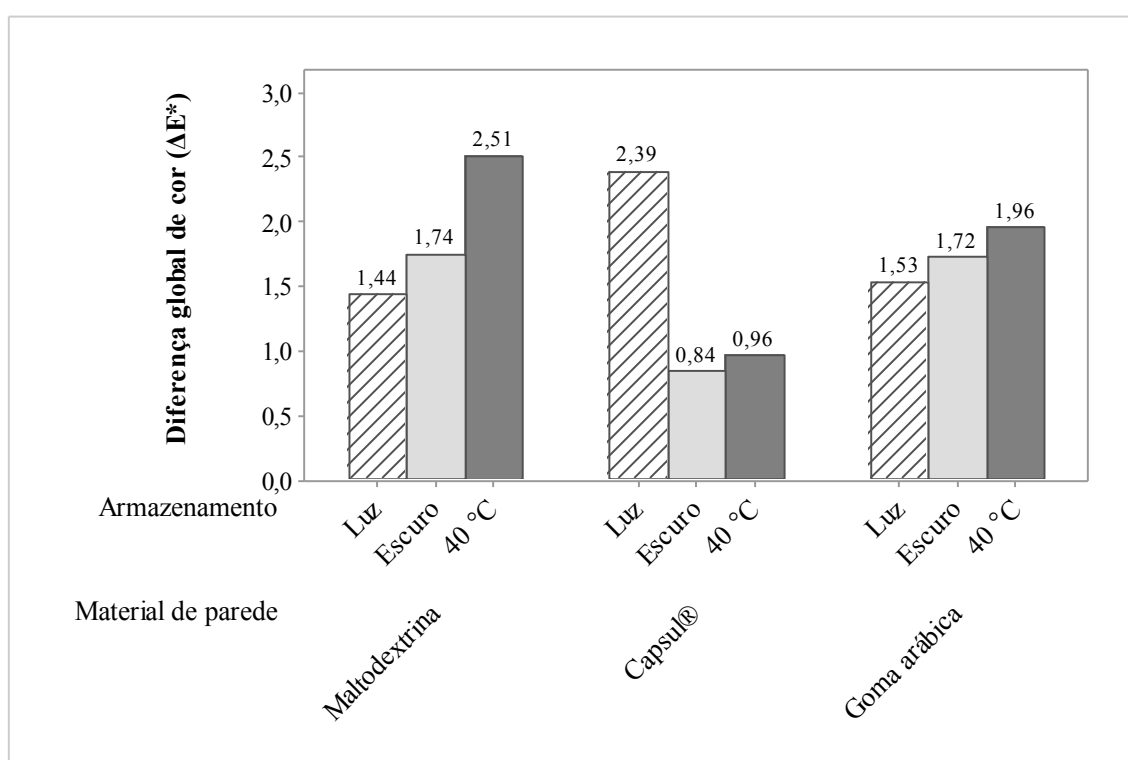
Parâmetros colorimétricos	Material de parede	Condição de armazenamento	Dias					
			0	15	30	45	60	75
L*	Maltodextrina	Luz	35,50 <sup>Aaγδ</sup>	39,04 <sup>Baα</sup>	37,89 <sup>Aaαβ</sup>	33,95 <sup>Aaδ</sup>	36,16 <sup>Abβγ</sup>	36,19 <sup>Aaβγ</sup>
		Escuro	35,50 <sup>Aaαβ</sup>	35,99 <sup>Abα</sup>	36,10 <sup>Abα</sup>	34,05 <sup>Aaβ</sup>	35,50 <sup>Abαβ</sup>	35,72 <sup>Aaαβ</sup>
		40 °C	35,50 <sup>Aaβγ</sup>	39,035 <sup>Aaβ</sup>	35,24 <sup>Abβγ</sup>	33,80 <sup>Aaγ</sup>	39,46 <sup>Aaα</sup>	35,05 <sup>Aaβγ</sup>
		Luz	30,43 <sup>Baβγ</sup>	32,43 <sup>Caα</sup>	31,46 <sup>Caαβ</sup>	29,22 <sup>Caγ</sup>	30,98 <sup>Baαβγ</sup>	32,59 <sup>Baα</sup>
		Escuro	30,43 <sup>Baαβ</sup>	31,27 <sup>Baα</sup>	31,11 <sup>Caα</sup>	29,03 <sup>Baβ</sup>	30,85 <sup>Baαβ</sup>	30,79 <sup>Bbαβ</sup>
		40 °C	30,43 <sup>Baα</sup>	31,21 <sup>Baα</sup>	30,92 <sup>Baα</sup>	27,87 <sup>Baβ</sup>	29,72 <sup>Caαβ</sup>	30,32 <sup>Bbα</sup>
	Goma-arábica	Luz	35,15 <sup>Aaγ</sup>	41,04 <sup>Aaα</sup>	34,89 <sup>Baγ</sup>	35,60 <sup>Baγ</sup>	37,68 <sup>Aaβ</sup>	36,47 <sup>Aaβγ</sup>
		Escuro	35,15 <sup>Aaαβ</sup>	35,86 <sup>Abα</sup>	34,04 <sup>Baαβ</sup>	33,83 <sup>Abβ</sup>	34,81 <sup>Abαβ</sup>	34,68 <sup>Abαβ</sup>
		40 °C	35,15 <sup>Aaα</sup>	35,63 <sup>Abα</sup>	34,33 <sup>Aaαβ</sup>	32,90 <sup>Abβ</sup>	34,46 <sup>Bbαβ</sup>	34,43 <sup>Abαβ</sup>
		Luz	29,69 <sup>Aaαβ</sup>	27,09 <sup>Aaγδ</sup>	25,59 <sup>Abδ</sup>	31,16 <sup>Aaα</sup>	29,35 <sup>Aaβ</sup>	28,73 <sup>Aaβγ</sup>
		Escuro	29,69 <sup>Aaαβ</sup>	13,39 <sup>Abγ</sup>	29,16 <sup>Aaβ</sup>	30,99 <sup>Aaα</sup>	28,98 <sup>Aaβ</sup>	28,02 <sup>Aaβ</sup>
		40 °C	29,69 <sup>Aaα</sup>	28,08 <sup>Aaαβ</sup>	28,61 <sup>Aaαβ</sup>	29,31 <sup>Abα</sup>	24,18 <sup>Abγ</sup>	27,31 <sup>Aaβ</sup>
C*	Capsul®	Luz	13,30 <sup>Caαβ</sup>	13,07 <sup>Caαβ</sup>	12,91 <sup>Caαβ</sup>	14,62 <sup>Caα</sup>	13,31 <sup>Caαβ</sup>	12,36 <sup>Caβ</sup>
		Escuro	13,30 <sup>Caαβ</sup>	3,13 <sup>Cbγ</sup>	12,81 <sup>Caαβ</sup>	14,40 <sup>Caα</sup>	12,73 <sup>Caαβ</sup>	12,58 <sup>Caβ</sup>
		40 °C	13,30 <sup>Caαβ</sup>	13,14 <sup>Caαβ</sup>	12,65 <sup>Caαβ</sup>	14,25 <sup>Caα</sup>	12,32 <sup>Caβ</sup>	12,45 <sup>Caβ</sup>
	Goma-arábica	Luz	23,47 <sup>Baαβ</sup>	19,24 <sup>Bbγ</sup>	22,75 <sup>Baαβ</sup>	23,92 <sup>Baα</sup>	21,93 <sup>Baβ</sup>	23,55 <sup>Baαβ</sup>
		Escuro	23,47 <sup>Baαβ</sup>	11,84 <sup>Bcδ</sup>	21,30 <sup>Bbγ</sup>	24,84 <sup>Baα</sup>	22,94 <sup>Baβγ</sup>	21,89 <sup>Bbβγ</sup>
		40 °C	23,47 <sup>Baαβ</sup>	22,99 <sup>Baαβ</sup>	22,34 <sup>Babβ</sup>	24,28 <sup>Baα</sup>	22,51 <sup>Baβ</sup>	21,74 <sup>Bbβ</sup>
h*	Maltodextrina	Luz	26,62 <sup>Baα</sup>	27,59 <sup>Baα</sup>	26,17 <sup>Baα</sup>	27,3 <sup>Baα</sup>	26,72 <sup>Baα</sup>	26,73 <sup>Baα</sup>
		Escuro	26,62 <sup>Baα</sup>	25,63 <sup>Bbα</sup>	27,01 <sup>Aaα</sup>	27,49 <sup>Baα</sup>	26,31 <sup>Baα</sup>	26,46 <sup>Baα</sup>
		40 °C	26,62 <sup>Baα</sup>	26,65 <sup>Babα</sup>	26,27 <sup>Baα</sup>	27,43 <sup>Baα</sup>	26,42 <sup>Baα</sup>	25,95 <sup>Baα</sup>
	Capsul®	Luz	14,57 <sup>Caα</sup>	15,48 <sup>Caα</sup>	14,97 <sup>Caα</sup>	15,70 <sup>Caα</sup>	14,81 <sup>Caα</sup>	16,30 <sup>Caα</sup>

Goma-arábica	Escuro	14,57 <sup>Caαβ</sup>	16,04 <sup>Caα</sup>	15,06 <sup>Baαβ</sup>	15,30 <sup>Caαβ</sup>	13,86 <sup>Caβ</sup>	15,36 <sup>Caαβ</sup>
	40 °C	14,57 <sup>Caβ</sup>	16,67 <sup>Caα</sup>	15,36 <sup>Caαβ</sup>	16,54 <sup>Caα</sup>	14,98 <sup>Caαβ</sup>	16,21 <sup>Caαβ</sup>
	Luz	29,88 <sup>Aαβγ</sup>	33,69 <sup>Aαα</sup>	29,18 <sup>Aαγ</sup>	31,26 <sup>Aαβ</sup>	30,69 <sup>Aαβγ</sup>	31,72 <sup>Aαβ</sup>
	Escuro	29,88 <sup>Aααβ</sup>	28,10 <sup>Acβ</sup>	28,37 <sup>Aαβ</sup>	30,88 <sup>Aαα</sup>	28,70 <sup>Abβ</sup>	28,54 <sup>Abβ</sup>
	40 °C	29,88 <sup>Aααβ</sup>	30,60 <sup>Abα</sup>	28,71 <sup>Aαβ</sup>	29,99 <sup>Aααβ</sup>	28,56 <sup>Abβ</sup>	28,42 <sup>Abβ</sup>

Valores expressos em média, n = 3. Significância ( $p < 0,05$ ): médias seguidas de pelo menos uma mesma letra maiúscula na coluna para a mesma condição de armazenamento e no mesmo tempo não diferem entre si no material de parede pelo teste de Tukey; médias seguidas de pelo menos uma letra minúscula na coluna para o mesmo material de parede e no mesmo tempo não diferem entre si na condição de armazenamento pelo teste de Tukey; médias seguidas pela mesma letra grega na linha para o mesmo material de parede e na mesma condição de armazenamento não diferem entre si durante o tempo pelo teste de Tukey.

Quando se fixou o material de parede e os dias de armazenamento, tanto para o parâmetro  $C^*$ , quanto para o  $h^*$ , houve pouca ou nenhuma variação entre as condições de armazenamento estudadas, indicando que o microencapsulamento com estes materiais foram eficientes para proteger as antocianinas da degradação sob diferentes condições de estocagem ao longo dos 75 dias de armazenamento (Tabela 6).

A diferença global de cor ( $\Delta E^*$ ) para os pós obtidos dos diferentes materiais de parede, sob diferentes condições de armazenamento ao final de 75 dias, é apresentada na Figura 6.



**Figura 6.** Diferença global de cor dos pós obtidos com diferentes materiais de parede entre os tempos 0 e 75 dias.

Segundo Obón et al. (2009), valores de  $\Delta E^*$  entre 0 e 1,5 demonstram diferenças de cor indistinguíveis pelo olho humano, valores de  $\Delta E^*$  entre 1,5 e 5,0 podem ser distinguíveis, e, valores acima de 5,0 fica evidente a diferença de cor. Nesse sentido, os valores de  $\Delta E^*$

apresentados por este estudo foram menores do que 5,0, sendo o maior 2,51 para a maltodextrina armazenada em 40 °C, não são, portanto, perceptíveis ao olho humano.

Dentro de cada condição de armazenamento, não houve diferença significativa ( $p > 0,05$ ) entre os materiais de parede, pelo teste de Tukey, para o valor de  $\Delta E^*$ . Para os materiais de parede, no entanto, o pó obtido com Capsul® apresentou diferença significativa ( $p < 0,05$ ), pelo teste de Tukey, no qual a condição de armazenamento sob a luz apresentou maior  $\Delta E^*$  que as demais condições.

A Tabela 7 apresenta os dados da porcentagem de degradação das antocianinas ao longo dos 75 dias de armazenamento em diferentes condições.

**Tabela 7.** Porcentagem de degradação das antocianinas dos pós obtidos ao longo de 75 dias de armazenamento em diferentes condições.

<b>Condição de armazenamento</b>	<b>Maltodextrina</b>	<b>Capsul®</b>	<b>Goma-arábica</b>
<b>Luz</b>	6,91 <sup>Ab</sup>	0,89 <sup>Bb</sup>	14,63 <sup>Aa</sup>
<b>Escuro</b>	8,26 <sup>Aa</sup>	5,29 <sup>Aab</sup>	0,71 <sup>Bb</sup>
<b>40 °C</b>	12,78 <sup>Aa</sup>	11,44 <sup>Aa</sup>	1,5 <sup>Bb</sup>

Valores em média, n = 3. Significância ( $p < 0,05$ ): médias seguidas de pelo menos uma mesma letra maiúscula na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey; médias seguidas de pelo menos uma mesma letra minúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey.

Na Tabela 7, pode-se observar que houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ), para o armazenamento sob luz, entre os pós obtidos com goma-arábica e os demais, sendo a goma-arábica o material que apresentou menor proteção nesta condição. Enquanto na condição de ausência de luz, houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre os pós obtidos com goma-arábica e maltodextrina, sendo que neste caso a goma-arábica apresentou maior proteção para as antocianinas. Por fim, para o armazenamento a 40 °C, houve diferença significativa entre os

pós obtidos com goma-arábica e os demais, e assim como para o escuro, a goma-arábica apresentou maior proteção às antocianinas quando comparada aos demais.

Levando-se em consideração os materiais de parede utilizados, pela Tabela 7 pode-se observar que não houve diferença significativa entre as condições de armazenamento para os pós obtidos com maltodextrina. Com relação ao Capsul®, houve diferença significativa e este material apresentou menor degradação de antocianinas sob luz, do que armazenado em temperatura de 40 °C (Tabela 7). A goma-arábica se mostrou boa protetora nos armazenamentos na ausência de luz e 40 °C, diferindo do armazenamento sob luz, no qual apresentou maior porcentagem de degradação das antocianinas (Tabela 7).

Os resultados apresentam pouca variação quanto às condições de armazenamento, dentro do mesmo material de parede, para a maltodextrina e Capsul®. Isso pode ser explicado pela forma como as antocianinas se encontram, ou seja, em pó, uma condição já bastante estável do ponto de vista de reações químicas. Se essas antocianinas estivessem suspensas em água, as reações químicas teriam sua velocidade aumentada e provavelmente a diferença entre as condições de armazenamento seriam maiores e mais evidentes.

Bons resultados de estabilidade foram encontrados para microencapsulamento de extratos fenólicos contendo antocianinas com materiais de parede da classe dos polissacarídeos por outros estudos (MEHRAN; MASOUM; MEMARZADEH, 2020; SANTIAGO et al., 2016b; ZANONI et al., 2020). No presente estudo, as maiores taxas de degradação foram observadas quando as amostras foram armazenadas em temperatura de 40 °C, e como se sabe, o aumento da temperatura causa perda de glicosídeos nas antocianinas e as agliconas resultantes são mais instáveis causando assim a degradação das antocianinas (TONON; BRABET; HUBINGER, 2010).

#### 4. CONCLUSÃO

A secagem utilizando *spray dryer* e os materiais de parede selecionados foi aplicada com sucesso, obtendo-se microcápsulas com adequadas propriedades químicas e físico-químicas, além de uma estabilidade favorável para as antocianinas purificadas provenientes do açaí. Logo, os pós obtidos podem ser aplicados satisfatoriamente em alimentos desidratados aumentando suas propriedades bioativas. Além disso, a proteção apresentada pelos pós obtidos sobre as antocianinas, pode melhorar a biodisponibilidade destas moléculas quando ingeridas.

Com relação às características das micropartículas, todos os materiais de parede apresentaram excelentes propriedades de encapsulamento, sendo a maltodextrina e a goma-arábica mais recomendadas para aplicação em matrizes hidrofílicas e o Capsul® em matrizes hidrofóbicas, por sua estrutura química e pelos resultados apresentados na caracterização dos pós.

Em termos de estabilidade, o Capsul® foi mais efetivo na proteção das antocianinas frente ao armazenamento sob luz e a goma-arábica no armazenamento em 40 °C. No que diz respeito à coloração apresentada pelos pós, de forma geral, todos tiveram maior alteração quando submetidos à temperatura de 40 °C. No entanto, todos os materiais de parede apresentaram valores de diferença global de cor ( $\Delta E^*$ ) menores do que 5,0, indicando que não houve degradação perceptível ao olho humano ao longo dos 75 dias de armazenamento sob as diferentes condições de armazenamento. Logo, os pós podem ser utilizados em alimentos que ofereçam condições adversas de armazenamento, como as testadas, sem que ocorra perda da coloração característica.

#### 5. REFERÊNCIAS

BRITO, B. DE N. DO C. et al. Anthocyanins of Jambolão (*Syzygium cumini*): Extraction and pH-Dependent Color Changes. **Journal of Food Science**, v. 82, n. 10, p. 2286–

2290, out. 2017.

CAI, D. et al. A comprehensive review on innovative and advanced stabilization approaches of anthocyanin by modifying structure and controlling environmental factors. **Food Chemistry**, v. 366, p. 130611, 1 jan. 2022.

CANO-CHAUCA, M. et al. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 6, n. 4, p. 420–428, 2005.

COSTA, J. M. C.; MEDEIROS, M. F. D.; MATA, A. L. M. L. A comparative study on the adsorption isotherms of beetroot (*Beta vulgaris*, L.), pumpkin (*Cucurbita moschata*) and carrot (*Daucus carota*) powder. **Revista Ciência Agronômica**, v. 34, n. 1, p. 5–9, 2003.

FANG, J. Bioavailability of anthocyanins. **Drug Metabolism Reviews**, v. 46, n. 4, p. 508–520, 2014.

FANG, J. Classification of fruits based on anthocyanin types and relevance to their health effects. **Nutrition**, v. 31, p. 1301–1306, 2015.

FUCHS, M. et al. Encapsulation of oil in powder using spray drying and fluidised bed agglomeration. **Journal of Food Engineering**, v. 75, n. 1, p. 27–35, 2006.

KALUŠEVIC, A. M. et al. Effects of different carrier materials on physicochemical properties of microencapsulated grape skin extract. **Journal of Food Science and Technology**, v. 54, n. 11, p. 3411–3420, 2017.

KARAASLAN, M. et al. Gum arabic/maltodextrin microencapsulation confers peroxidation stability and antimicrobial ability to pepper seed oil. **Food Chemistry**, v. 337, p. 127748, 1 fev. 2021.

LACERDA, E. C. Q. et al. Starch, inulin and maltodextrin as encapsulating agents affect the quality and stability of jussara pulp microparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 500–510, 2016.

LEE, Y.-M. et al. Dietary Anthocyanins against Obesity and Inflammation. **Nutrients**, v. 9, n. 1089, p. 1–15, 2017.

LEES, D.; FRANCIS, F. Standardization of pigment analyses in cranberries. **HortScience**, v. 7, p. 83–84, 1972.

LU, W. et al. Choosing the appropriate wall materials for spray-drying microencapsulation of natural bioactive ingredients: Taking phenolic compounds as examples. **Powder Technology**, v. 394, p. 562–574, 1 dez. 2021.

LUTZ, I. A. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4a. ed. São Paulo:

Instituto Adolfo Lutz, 2008.

MEHRAN, M.; MASOUM, S.; MEMARZADEH, M. Improvement of thermal stability and antioxidant activity of anthocyanins of *Echium amoenum* petal using maltodextrin/modified starch combination as wall material. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 148, p. 768–776, 1 abr. 2020.

NORKAEW, O. et al. Effect of wall materials on some physicochemical properties and release characteristics of encapsulated black rice anthocyanin microcapsules. **Food Chemistry**, v. 294, p. 493–502, 1 out. 2019.

OBÓN, J. M. et al. Production of a red-purple food colorant from *Opuntia stricta* fruits by spray drying and its application in food model systems. **Journal of Food Engineering**, v. 90, n. 4, p. 471–479, fev. 2009.

PENG, G. et al. Modeling of water sorption isotherm for corn starch. **Journal of Food Engineering**, v. 80, n. 2, p. 562–567, 1 maio 2007.

PIECZYKOLAN, E.; KUREK, M. A. Use of guar gum, gum arabic, pectin, beta-glucan and inulin for microencapsulation of anthocyanins from chokeberry. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 129, p. 665–671, 15 maio 2019.

PIOVESANA, A.; NOREÑA, C. P. Z. Microencapsulation of Bioactive Compounds from Hibiscus Calyces Using Different Encapsulating Materials. **International Journal of Food Engineering**, v. 14, n. 1, 26 jan. 2018.

RE, R. et al. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 26, n. 9–10, p. 1231–1237, maio 1999.

ROBERT, P. et al. Encapsulation of polyphenols and anthocyanins from pomegranate (*Punica granatum*) by spray drying. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 45, n. 7, p. 1386–1394, 2010.

ROBERT, P.; FREDES, C. The Encapsulation of Anthocyanins from Berry-Type Fruits. **Trends in Foods. Molecules**, v. 20, n. 4, p. 5875–5888, 3 abr. 2015.

ROCHA, J. C. G. et al. Optimization of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from jussara (*Euterpe edulis* M.) and blueberry (*Vaccinium myrtillus*) fruits. **Food Science and Technology**, v. 38, n. 1, p. 45–53, 2018.

RODRIGUEZ-SAONA, L. E.; WROLSTAD, R. E. Extraction, Isolation, and Purification of Anthocyanins. In: **Current Protocols in Food Analytical Chemistry**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2001.

ROMERO-GONZÁLEZ, J. et al. Total phenolics, anthocyanin profile and antioxidant activity of maqui, *Aristotelia chilensis* (Mol.) Stuntz, berries extract in freeze-dried polysaccharides microcapsules. **Food Chemistry**, v. 313, p. 126115, 30 maio 2020.

ROSA, J. R. et al. Microencapsulation of anthocyanin compounds extracted from blueberry (*Vaccinium* spp.) by spray drying: Characterization, stability and simulated gastrointestinal conditions. **Food Hydrocolloids**, v. 89, p. 742–748, 1 abr. 2019.

ROSA, J. R. et al. Effect of wall materials and storage temperature on anthocyanin stability of microencapsulated blueberry extract. **LWT**, v. 142, p. 111027, 1 maio 2021.

SANTIAGO, M. C. P. DE A. et al. Effects of encapsulating agents on anthocyanin retention in pomegranate powder obtained by the spray drying process. **LWT**, v. 73, p. 551–556, nov. 2016a.

SANTIAGO, M. C. P. DE A. et al. Effects of encapsulating agents on anthocyanin retention in pomegranate powder obtained by the spray drying process. **LWT**, v. 73, p. 551–556, 1 nov. 2016b.

SHARIF, N.; KHOSHNOUDI-NIA, S.; JAFARI, S. M. Nano/microencapsulation of anthocyanins; a systematic review and meta-analysis. **Food Research International**, v. 132, p. 109077, 1 jun. 2020.

SILVA, P. I. et al. Parameter optimization for spray-drying microencapsulation of jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba*) peel extracts using simultaneous analysis of responses. **Journal of Food Engineering**, v. 117, p. 538–544, 2013.

STRINGHETA, P. C.; FREITAS, P. A. V. DE. **Corantes Naturais: do laboratório ao mercado**. 1a. ed. [s.l.] Even3 Publicações, 2021. v. 1

TONON, R. V.; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Influence of process conditions on the physicochemical properties of açai (*Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced by spray drying. **Journal of Food Engineering**, v. 88, n. 3, p. 411–418, 1 out. 2008.

TONON, R. V.; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Anthocyanin stability and antioxidant activity of spray-dried açai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice produced with different carrier agents. **Food Research International**, v. 43, n. 3, p. 907–914, 1 abr. 2010.

YAMASHITA, C. et al. Microencapsulation of an anthocyanin-rich blackberry (*Rubus* spp.) by-product extract by freeze-drying. **LWT**, v. 84, p. 256–262, out. 2017.

ZANONI, F. et al. Microencapsulation by spray-drying of polyphenols extracted from red chicory and red cabbage: Effects on stability and color properties. **Food Chemistry**, v. 307, p. 125535, 1 mar. 2020.

ZHANG, R. et al. Microencapsulation of anthocyanins extracted from grape skin by emulsification/internal gelation followed by spray/freeze-drying techniques: Characterization, stability and bioaccessibility. **LWT**, v. 123, p. 109097, 1 abr. 2020.

**ARTIGO II**

**INTERAÇÕES ENTRE ANTOCIANINAS E POLISSACARÍDIOS COMO MATERIAL DE PAREDE DE MICROCÁPSULAS OBTIDAS POR *SPRAY DRYER***

**RESUMO:**

As antocianinas têm sido utilizadas em formulações de alimentos como corantes e para melhora da funcionalidade dos alimentos, no entanto, estas moléculas são instáveis às condições de processamento e armazenamento. Nesse sentido, o microencapsulamento utilizando polissacarídeos como materiais de parede, tem sido empregado como alternativa viável na manutenção e melhora da estabilidade das antocianinas. Porém, não existem estudos que avaliem as interações entre os polissacarídeos e as antocianinas, para explicar como essa estabilização ocorre. Nesse sentido, o presente trabalho realizou análises de infravermelho (FTIR), potencial zeta e termogravimetria a fim de avaliar as possíveis interações entre maltodextrina, Capsul® e goma-arábica com as antocianinas purificadas de açaí, além de caracterização química e estudo da estabilidade das microcápsulas. Neste estudo foi observado que as microcápsulas produzidas com maltodextrina apresentaram maior teor de antocianinas em sua superfície, e a análise utilizando o FTIR identificou ligações de hidrogênio intermoleculares entre os materiais de parede e as antocianinas. Nos dados obtidos da análise de potencial zeta observou-se a existência de ligação na camada superficial entre antocianinas, maltodextrina e Capsul, sendo que nas microcápsulas com goma-arábica as antocianinas estavam quase totalmente no núcleo. Além disso, utilizando termogravimetria foi possível verificar que a interação entre antocianinas e material de parede estabilizou termicamente as microcápsulas com maltodextrina. Por fim, pode-se concluir que apesar das evidências de ligações de hidrogênio e outras interações, mais estudos devem ser realizados para concluir sobre o mecanismo de estabilização.

**Palavras-chave:** Maltodextrina, goma-arábica, Capsul®, açaí, interações químicas, microencapsulamento.

## 1. INTRODUÇÃO

A polpa de açaí tem sido investigada como fonte fenólica para conferir propriedades funcionais em alimentos e também como matéria-prima para a produção de padrões utilizados em análises, devido ao seu elevado conteúdo de antocianinas (BORGES et al., 2016; BURATTO et al., 2021). Segundo Garzón et al., (2017), as antocianinas cianidina-3-glicosídeo e cianidina-3-rutinosídeo são encontradas em maior concentração no açaí (~93% das antocianinas totais); as demais antocianinas estão representadas por peonidina-3-rutinosídeo, peonidina-3-glicosídeo, pelargonidina-3-rutinosídeo, pelargonidina-3-glicosídeo e cianidina-3,5-hexosídeo-pentosídeo.

As antocianinas são moléculas instáveis dependendo dos fatores ambientais onde este pigmento será utilizado, como pH, temperatura, luz, presença de oxigênio, entre outros, o que dificulta sua ampla aplicação (CAI et al., 2022; LU et al., 2021; QIN et al., 2021). Por isso, o microencapsulamento por *spray dryer* se mostra uma alternativa muito promissora na proteção às antocianinas, visto que vários estudos comprovaram a melhora ou manutenção da estabilidade em condições adversas e ainda a melhora na biodisponibilidade destas moléculas como compostos bioativos no organismo humano (PIECZYKOLAN; KUREK, 2019; SANTIAGO et al., 2016; SHARIF; KHOSHNOUDI-NIA; JAFARI, 2020; TARONE; CAZARIN; MAROSTICA JUNIOR, 2020; ZANONI et al., 2020).

A técnica de secagem por atomização ou *spray dryer* é considerada uma tecnologia de imobilização, em vez de uma verdadeira tecnologia de encapsulação porque alguns compostos bioativos podem ser expostos superficialmente nas micropartículas. Além da simplicidade da secagem por atomização, outra vantagem dessa técnica é que ela é útil para encapsular materiais

sensíveis ao calor porque o tempo de exposição a temperaturas elevadas é muito curto (5–30 s) (KALUŠEVIC et al., 2017; ROBERT; FREDES, 2015; ROSA et al., 2021). Para que as microcápsulas sejam formadas, há a necessidade do uso de materiais encapsulantes, sendo os polissacarídeos os mais utilizados para este fim (SHARIF; KHOSHNOUDI-NIA; JAFARI, 2020). Os polissacarídeos utilizados apresentam propriedades desejáveis como baixa viscosidade, alto teor de sólidos, boa solubilidade, estão prontamente disponíveis, são biocompatíveis, formam ligação com compostos de sabor, existem em grande diversidade, apresentam baixo custo e baixa toxicidade (CARMO; FERNANDES; BORGES, 2015; SOUZA et al., 2015).

Os materiais de parede selecionados para este estudo foram a maltodextrina, o Capsul® e a goma-arábica. As maltodextrinas são produtos obtidos a partir da hidrólise parcial do amido, que apresentam unidades de D-glicose unidas a ligações glicosídicas  $\alpha(1-4)$  e são caracterizadas por sua dextrose equivalente (DE), que pode variar na faixa entre 5 e 95, sendo as inferiores a 20 mais utilizadas em microencapsulamento (KALUŠEVIC et al., 2017; KARAASLAN et al., 2021; SHARIF; KHOSHNOUDI-NIA; JAFARI, 2020). O Capsul® é o produto que consiste na modificação química do amido pela adição de um ingrediente lipofílico, que geralmente consiste na hidrólise parcial e adição de octenil-sucinato ao amido (SANTIAGO et al., 2016; ZANONI et al., 2020). E por fim, a goma-arábica, é um heteropolissacarídeo complexo constituído por uma estrutura extremamente ramificada com uma cadeia principal formada por unidades de D-galactopiranosose unidas por ligações  $\beta$ -D-glicose (1-3). Apresentam ainda, cadeias laterais com estruturas químicas variadas formadas por D-galactopiranosose, L-ramnose, L-arabinofuranose e ácido D-glucurônico, ligados a cadeia principal  $\beta$  (1-6). Além disso, as unidades de ácido glucurônico ocorrem mais frequentemente nas extremidades não-redutoras da goma arábica, atribuindo um caráter ácido ao polissacarídeo, além de ser responsáveis pela parte hidrofílica do polímero, enquanto que a estrutura da proteína, que

também faz parte da goma-arábica, é responsável pela parte hidrofóbica (KALUŠEVIC et al., 2017; KARAASLAN et al., 2021; ROMERO-GONZÁLEZ et al., 2020).

No entanto, não existem na literatura estudos que avaliem a interação entre as antocianinas e os polissacarídeos como materiais de parede, exercendo o efeito protetor na estabilidade das antocianinas. Alguns estudos apresentam possíveis ligações, resultados de investigações pouco detalhadas (CAI et al., 2019; KARAASLAN et al., 2021; MEHRAN; MASOUM; MEMARZADEH, 2020; TAN et al., 2018). Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi avaliar possíveis interações que ocorrem entre antocianinas purificadas de açaí, no microencapsulamento em secagem por spray dryer, e os materiais de parede, sendo eles três polissacarídeos diferentes em estrutura química, maltodextrina, Capsul® e goma-arábica, investigando como essa interação impacta na melhora ou manutenção da estabilidade das antocianinas.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Corantes Naturais e Compostos Bioativos (LaCBio), no Laboratório de Embalagens de Alimentos (Labem) do Departamento de Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal de Viçosa (UFV), em Viçosa, Minas Gerais e no Laboratório de Análises Térmicas e Termogravimétricas (LATTE) do Departamento de Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de São Carlos, em São Carlos, São Paulo.

### **2.1. MATÉRIA-PRIMA**

Foram utilizados frutos de açaí (*Euterpe oleraceae* Mart.) colhidos na ilha das Onças (latitude 1° 26' 34,4" S e longitude 48° 33' 10,5" O). Os frutos foram coletados, selecionados e lavados e tiveram suas sementes extraídas. As partes restantes, epicarpo (casca) e mesocarpo,

foram trituradas em *mixer* com adição de água destilada durante 3 min, na proporção de 3:1 de fruto/água. A polpa homogênea resultante foi congelada em ultrafreezer à temperatura de -60 °C até o momento das análises e utilizada como matéria-prima deste experimento.

## 2.2. OBTENÇÃO DO EXTRATO FENÓLICO

A obtenção do extrato fenólico bruto foi realizada pesando-se 10 g de polpa e adicionando-se 100 mL de solução extratora etanol 75% (v/v) acidificada a pH  $2,0 \pm 0,1$  com ácido clorídrico, e posteriormente submetido a tratamento de ultrassom a 40 kHz, temperatura de 40 °C, por 50 min, utilizando banho ultrassônico (Elmasonic TI-H-10, Elma, Alemanha) (ROCHA et al., 2018). Após esse período, a mistura foi filtrada em papel de filtro, Whatman n.º 1, a vácuo, em funil de Büchner, e o volume, aferido em balão volumétrico com solução extratora. Posteriormente, os extratos foram concentrados a vácuo utilizando evaporador rotativo (IKA RV 10 digital), à temperatura máxima de 50 °C para eliminação do etanol até obtenção de teor de sólidos solúveis totais (SST) de aproximadamente 7 °Brix. O teor de sólidos solúveis (°Brix) foi obtido pela leitura direta em refratômetro digital Leica (modelo AR 200, New York, USA). O extrato fenólico bruto foi armazenado em frasco âmbar sob congelamento em ultrafreezer (aproximadamente -60 °C) até a análise.

## 2.3. PURIFICAÇÃO DO EXTRATO FENÓLICO

Para obtenção do extrato purificado de antocianinas, as amostras foram eluídas em cartucho de separação C18 (Sep-Pak Vac 35 cc, Waters), visando a remoção de interferentes (ácido ascórbico, açúcares, aminoácidos, ácidos fenólicos e flavonóis). Inicialmente, o cartucho foi condicionado adicionando-se 50 mL de metanol e 50 mL de água destilada acidificada (0,01% de HCl). Em seguida, uma alíquota de 25 mL do extrato fenólico bruto foi eluída no cartucho de separação. Os interferentes foram, então, removidos por meio da passagem de 50

mL de água destilada acidificada (0,01% de HCl) pelo cartucho, restando-se ali os polifenóis adsorvidos. Para remoção dos compostos fenólicos (ácidos fenólicos e flavonóis), 50 mL de acetato de etila foram passados pelo cartucho, ficando apenas as antocianinas adsorvidas. O extrato purificado foi eluído do cartucho com 50 mL de metanol (RODRIGUEZ-SAONA; WROLSTAD, 2001).

#### 2.4. LIOFILIZAÇÃO DE ANTOCIANINAS PURIFICADAS

Parte das antocianinas purificadas foram liofilizadas para comparação dos resultados com os pós obtidos e os materiais de parede puros utilizados no estudo. Estas antocianinas foram utilizadas para as análises de espectroscopia no infravermelho, potencial zeta e termogravimetria.

#### 2.5. PREPARO DAS MICROCÁPSULAS POR SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO

Para o preparo das microcápsulas, foram utilizados três materiais de parede, a maltodextrina 10DE, o amido modificado com octenilsuccinato (Capsul®) e goma-arábica. As soluções dos agentes encapsulantes foram preparadas na concentração de 30% (m/v) e os extratos purificados adicionados a essas soluções, na proporção de uma parte de extrato para três partes das soluções dos materiais de parede (v/v). Essas misturas foram homogeneizadas em dois estágios (homogeneizador Tecnolab, marca Tecnohomo), a 30 °C com vazão e pressão ajustadas a 30 L.h<sup>-1</sup> e 500 bar, respectivamente. A secagem por atomização foi realizada em *spray dryer* da marca Buchi, (modelo B-191, Flawil, Switzerland), seguindo-se as condições ótimas propostas por Silva et al., (2013). O fluxo de ar operou em contracorrente, com fluxo de alimentação de aproximadamente 485 mL.h<sup>-1</sup>, correspondente à capacidade de bombeamento de 27%, com temperatura do ar de entrada à 180 ± 5 °C, temperatura de saída do ar igual a 70

$\pm 5$  °C, vácuo de 20 mBar e aspiração de 28 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>. Os pós obtidos foram armazenados na ausência de luz, em sacos de polietileno contendo uma camada de laminado.

## 2.6. TEOR DE ANTOCIANINAS TOTAIS NOS PÓS

O teor de antocianinas totais das microcápsulas foi determinado de acordo com metodologia descrita por Lees e Francis, (1972). Uma porção de cada pó (aproximadamente 0,2 g) foi diluída em 10 mL de água destilada, sendo assim a solução estoque. As alíquotas foram diluídas em solução de etanol absoluto e HCl 1,5 mol.L<sup>-1</sup> (85:15, v/v) e transferidas para tubos Falcon de 15 mL. As amostras foram então centrifugadas em centrífuga laboratorial Nüve, (modelo NF1200R, Ancara, Turquia), a 25 °C por 10 minutos, com força centrífuga relativa de 2800 x g antes da leitura espectrofotométrica, com comprimento de onda de 535 nm, utilizando como coeficiente de absorvidade 98,2 L.cm<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>.

## 2.7. DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE ENCAPSULAMENTO

A determinação da eficiência do processo de microencapsulamento avaliou o teor de antocianinas presentes no complexo formado entre estas e os materiais encapsulantes. Para análise do teor de antocianinas microencapsuladas, a estrutura de revestimento da microcápsula foi desfeita, conforme procedimento descrito por Robert et al., (2010). As antocianinas totais foram quantificadas conforme descrito no item anterior. A porcentagem de compostos de superfície (CS) e a eficiência do processo de microencapsulamento (EM) foram calculadas de acordo com as equações 1 e 2.

$$CS = \frac{\text{Compostos de superfície}}{\text{Total teórico de compostos}} \times 100\% \quad \text{Equação 1}$$

$$EM(\%) = 100 - CS\% \quad \text{Equação 2}$$

## 2.8. ESTUDO DE ESTABILIDADE

Os pós obtidos foram avaliados ao longo do armazenamento, os quais foram colocados em embalagem de polietileno transparente hermeticamente fechados e armazenados em uma câmara de luz (TrueVue® 2, Data color), sob incidência de duas lâmpadas fluorescentes (correspondente à luz do dia), com temperatura monitorada de  $25 \pm 2$  °C. Outro grupo foi acondicionado em sacos de polietileno laminado e armazenado no escuro, com temperatura monitorada de  $25 \pm 2$  °C. Um terceiro grupo de amostras foi acondicionado em embalagem de polietileno laminado e acondicionado em estufa (TE 395-1, Tecnal) com temperatura monitorada de  $40 \pm 2$  °C. Uma porção de cada pó (0,2 g) foi retirada de cada amostra no dia 0 e após 75 dias de armazenamento e diluída em 10 mL de água destilada. Essa solução foi utilizada para as análises de antocianinas totais (ítem 2.5.).

## 2.9. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO COM TRANSFORMADA DE FOURIER POR REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA (ATR-FTIR)

A análise de FTIR foi realizada num espectrômetro Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, EUA) equipado com acessório ATR com cristal de germânio. Os espectros foram obtidos numa resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  com número de onda de 4000 a  $700 \text{ cm}^{-1}$  e 32 varreduras foram realizadas para cada espectro. Foram realizados os processamentos de normalização da intensidade de absorção e a correção da linha de base.

## 2.10. POTENCIAL ZETA

Os valores de potencial zeta ( $\zeta$ ) para os materiais de parede (maltodextrina 10DE, Capsul® e goma-arábica), dos pós obtidos e das antocianinas purificadas e liofilizadas, foram obtidos pelo método de mobilidade eletroforética utilizando a equação de Smoluchowski e com auxílio do Zetasizer Nano ZS (Zen 3600, Malvern Instruments, Reino Unido). As amostras

foram diluídas em água milli-Q com o pH igual a 6,8 até a concentração aproximada de 0,01 g.mL<sup>-1</sup> e as leituras foram realizadas na célula DTS 1070.

#### 2.11. TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

A decomposição térmica dos pós obtidos para cada material de parede e das antocianinas purificadas, foi avaliada pelo método termogravimétrico usando um analisador termogravimétrico TGA, modelo DTG-60H (Shimadzu, Japão). Aproximadamente 3 a 4 mg de cada amostra foram aquecidos em cadinhos de alumina até 700 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL.min<sup>-1</sup>.

#### 2.12. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os experimentos de caracterização das micropartículas foram realizados em delineamento inteiramente casualizado, com três repetições para os tratamentos e as análises realizadas em duplicatas. Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância pelo teste F e as médias dos tratamentos comparadas entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade, utilizando-se o programa *Statistica* 13.3 (Statsoft Copyright, Inc).

Para o experimento de estabilidade, todas as análises foram realizadas com três repetições e os dados foram apresentados em média ± desvio padrão. Foi utilizada análise de variância (ANOVA) unilateral em um planejamento fatorial triplo, sendo estes fatores: condição de armazenamento (em três níveis: luz, escuro e 40 °C), tempo (em dois níveis: 0 e 75 dias) e material de parede (maltodextrina, Capsul® e goma-arábica), verificando-se a significância de cada fator e a interação entre os fatores, quando necessário foi realizado o teste de Tukey para a comparação de médias, ao nível de 5% de significância, utilizando-se o *Statistica* 13.3 (Statsoft Copyright, Inc).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MICROCAPSULAS

As microcápsulas de antocianinas atomizadas, foram caracterizadas quanto ao teor de antocianinas totais, eficiência do encapsulamento, além de quantificar o teor de antocianinas na superfície das microcápsulas, com estes resultados apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Dados de caracterização funcional inicial das microcápsulas obtidas por spray dryer, utilizando diferentes materiais de parede.

<b>Análises</b>	<b>Maltodextrina</b>	<b>Capsul®</b>	<b>Goma-arábica</b>
<b>Antocianinas totais (mg/100g de pó)</b>	111,0±1,1 <sup>a</sup>	101,8±3,3 <sup>b</sup>	99,9±1,4 <sup>b</sup>
<b>Eficiência encapsulamento (%)</b>	96,2±0,2 <sup>b</sup>	99,1±0,1 <sup>a</sup>	97,8±0,6 <sup>a</sup>
<b>Teor de antocianinas na superfície (%)</b>	3,29±0,2 <sup>a</sup>	0,97±0,1 <sup>b</sup>	1,5±0,7 <sup>ab</sup>

Valores em média ± desvio padrão (DP), n= 3. Significância ( $p < 0,05$ ): médias seguidas de pelo menos uma mesma letra na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey.

Com relação ao teor de antocianinas totais presentes no pó obtido, houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ), entre a maltodextrina e os demais materiais de parede. A maltodextrina foi o que apresentou maior teor, 111 mg/100 g de pó, seguido do Capsul® 101,8 mg/100 g de pó, e da goma-arábica, 99,9 mg/100 g de pó, que não apresentaram diferença significativa entre si. Já na eficiência de microencapsulamento a maltodextrina apresentou desempenho significativamente inferior aos demais agentes carreadores ( $p < 0,05$ ). Complementando esses achados, houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) para a porcentagem de antocianinas na superfície das microcápsulas entre a maltodextrina e o Capsul®, com maior teor na superfície das microcápsulas obtidas com a maltodextrina como material de parede. Já a goma-arábica não diferiu das demais.

Esses resultados mostram que apesar do elevado conteúdo de antocianinas nas microcápsulas que utilizaram maltodextrina como material de parede, estas não se encontraram apenas no interior das microcápsulas, mas distribuídas também na superfície das cápsulas, quando comparadas aos demais materiais de parede utilizados, os quais mantiveram quase a totalidade dos pigmentos no interior das microcápsulas. Essas respostas das análises podem ser explicadas pelas estruturas químicas tanto dos materiais de parede, quanto das antocianinas, visto que a maltodextrina apresenta maior afinidade de ligação com as antocianinas, que são hidrofílicas, do que o Capsul® e a goma-arábica, que tem partes de sua cadeia hidrofóbicas (KARAASLAN et al., 2021; ROMERO-GONZÁLEZ et al., 2020; SHARIF; KHOSHNOUDINIA; JAFARI, 2020).

### 3.2. ESTUDO DE ESTABILIDADE

A Tabela 2 apresenta os teores de antocianinas totais no dia 0 e após 75 dias de armazenamento das microcápsulas sob luz, escuro e temperatura de 40 °C, para os diferentes materiais de parede estudados.

**Tabela 2.** Variação do teor de antocianinas (mg/100g de pó) das microcápsulas com diferentes materiais de parede no dia 0 e após 75 dias de armazenamento em diferentes condições: luz, escuro e 40 °C.

Material de parede	Condição de armazenamento	Dias	
		0	75
Maltodextrina	Luz	111,5 <sup>Aa</sup>	111,3 <sup>Aa</sup>
	Escuro	111,5 <sup>Aa</sup>	102,3 <sup>Ab</sup>
	40 °C	111,5 <sup>Aa</sup>	97,3 <sup>Ab</sup>
Capsul®	Luz	99,9 <sup>Ba</sup>	100,4 <sup>Ba</sup>
	Escuro	99,9 <sup>Ba</sup>	94,6 <sup>Bab</sup>
	40 °C	99,9 <sup>Ba</sup>	88,4 <sup>Bb</sup>
Goma-arábica	Luz	100,7 <sup>Ba</sup>	85,9 <sup>Cb</sup>
	Escuro	100,7 <sup>Ba</sup>	102,3 <sup>Aa</sup>
	40 °C	100,7 <sup>Ba</sup>	99,1 <sup>Aa</sup>

Valores expressos em média, n = 3. Significância ( $p < 0,05$ ): médias seguidas de pelo menos uma mesma letra maiúscula na coluna para a mesma condição de armazenamento e no mesmo tempo não diferem entre si no material de parede pelo teste de Tukey; médias seguidas de pelo menos uma mesma letra minúscula na coluna para o mesmo material de parede e no mesmo tempo não diferem entre si na condição de armazenamento pelo teste de Tukey.

Quando são levados em consideração apenas os materiais de parede, houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre a maltodextrina e os demais materiais, sendo que a maltodextrina obteve maior teor de antocianinas no dia 0. Após 75 dias de armazenamento a maltodextrina manteve o maior teor de antocianinas, para todas as condições de armazenamento, juntamente com a goma-arábica nas condições de escuro e 40 °C. O Capsul® apresentou teor de antocianinas intermediário para todas as condições de armazenamento e a goma-arábica sob luz apresentou o pior desempenho na proteção às antocianinas ao final de 75 dias.

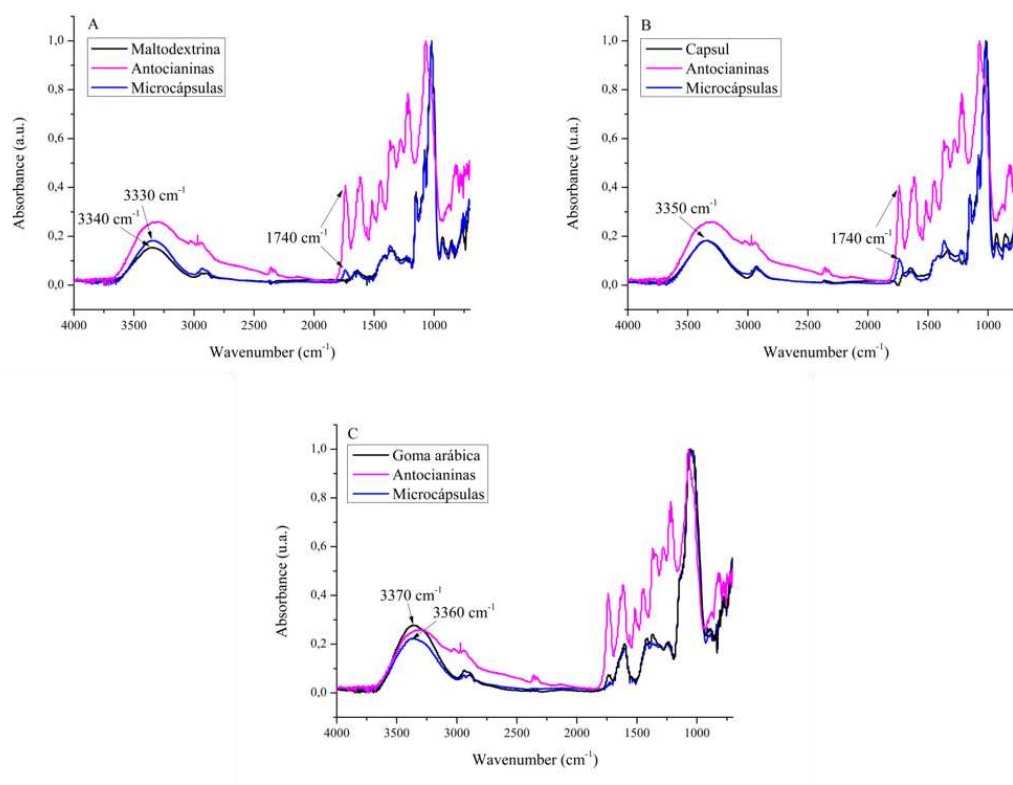
Com relação às condições de armazenamento, a maltodextrina se mostrou eficiente na proteção às antocianinas, quando os pós foram armazenados sob a luz. Estas microcápsulas armazenadas no escuro e em temperaturas de 40 °C, não diferiram entre si ( $p > 0,05$ ) quanto ao teor de antocianinas após 75 dias de armazenamento. O Capsul® também apresentou maior

proteção quando armazenado sob a luz, no entanto o teor de antocianinas não diferiu ( $p>0,05$ ) do armazenamento no escuro, tendo como pior desempenho a proteção sob 40 °C. Já a goma-arábica apresentou proteção inferior quando armazenado sob luz, quando comparados ao armazenamento no escuro e em temperaturas de 40 °C, que não diferiram entre si ( $p>0,05$ ).

Outros estudos também evidenciaram o bom desempenho destes materiais de parede, quanto à manutenção da estabilidade das antocianinas em condições de armazenamento adversas, como presença de luz e temperatura (MEHRAN; MASOUM; MEMARZADEH, 2020; SANTIAGO et al., 2016; ZANONI et al., 2020). Estes resultados corroboram com a hipótese de que há algum tipo de ligação/interação entre as antocianinas e estes materiais de parede, que as protege contra reações indesejáveis em condições ambientais desfavoráveis.

### 3.3. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO (ATR-FITR)

As modificações na intensidade e a presença de bandas características em espectros do FTIR podem confirmar a presença de determinados compostos e os tipos de interações intermoleculares existentes entre eles. Por esse motivo, a avaliação dos espectros do infravermelho é de extrema relevância. Os espectros FTIR dos materiais de parede estudados, maltodextrina, Capsul® e goma-arábica podem ser observados na Figura 2. Cada gráfico apresenta os espectros referentes às antocianinas purificadas do açaí, ao material de parede puro e sua respectiva microcápsula.



**Figura 2.** Espectros de FTIR dos materiais de parede, antocianinas e microcápsulas de A) maltodextrina, B) Capsul® e C) goma-arábica.

Inicialmente, avaliando os picos gerados em  $3330\text{ cm}^{-1}$  para a microcápsula de maltodextrina,  $3350\text{ cm}^{-1}$  para a microcápsula de Capsul® e  $3360\text{ cm}^{-1}$  para a microcápsula de goma-arábica, pode-se afirmar que está ocorrendo ligação de hidrogênio intermolecular entre os materiais de parede e as antocianinas, o que já é esperado, visto a quantidade de grupos OH nos materiais e nas antocianinas. Essas interações ocorreram em quantidade suficiente para a identificação no FTIR a partir do deslocamento significativo de  $10\text{ cm}^{-1}$ , para o caso das microcápsulas de maltodextrina e da goma-arábica, cujo deslocamento foi mais evidente (BARBOSA, 2007; MEHRAN; MASOUM; MEMARZADEH, 2020). O Capsul® não apresentou esse nível de interação por ligação de hidrogênio, provavelmente, devido à sua seção hidrofóbica, que pode inclusive atuar como impedimento estérico, já que as ligações de

hidrogênio ocorrem em uma distância e ângulo específico de acordo com cada estrutura química (ICHIKAWA, 1979).

Na Figura 2A são visualizadas as bandas de absorção características da maltodextrina em  $3340\text{ cm}^{-1}$ ,  $2920\text{ cm}^{-1}$ ,  $1360\text{ cm}^{-1}$  e  $1150\text{ cm}^{-1}$ , que correspondem aos grupamentos hidroxila (-OH), vibrações de alongamento C-H de alquenos, vibrações de ligação carbonila C=O e ligações C-C em anéis de glicose, respectivamente (KARAASLAN et al., 2021). O pico em  $1640\text{ cm}^{-1}$  corresponde à deformação angular da água, provavelmente relativo à umidade de equilíbrio (RESENDE et al., 2021). Essas bandas do material puro foram encontradas nas microcápsulas, indicando que a maltodextrina manteve sua estrutura química após o processo de secagem.

Da mesma forma, na Figura 2C, foram encontradas bandas de absorção característicos da goma-arábica nas microcápsulas, evidenciando que o material de parede manteve sua estrutura após o processo de secagem. As bandas ocorreram em  $3370\text{ cm}^{-1}$ ,  $2940\text{ cm}^{-1}$ ,  $1420\text{ cm}^{-1}$  e  $1050\text{ cm}^{-1}$ , são correspondentes aos grupamentos hidroxila (-OH), flexão do C-H, flexão de N-H e estiramento simétrico de éteres, respectivamente (KARAASLAN et al., 2021). Por sua vez, a banda entre  $1650\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento assimétrico do resíduo do ácido carboxílico, quando está desprotonado, confirmando o monômero ácido D-glicurônico (BARBOSA, 2007).

Com relação as microcápsulas de Capsul® (Figura 2B), pode-se afirmar a presença de antocianinas por meio do aparecimento de um pico de absorção em  $1740\text{ cm}^{-1}$ , o qual não aparece no espectro do material puro, assim como encontrado para maltodextrina. Por sua vez, as bandas características do Capsul® no espectro das microcápsulas são observados em  $3350\text{ cm}^{-1}$  e  $2930\text{ cm}^{-1}$ , correspondentes ao grupamento -OH e a vibração de alongamento de C-H, respectivamente, além dos picos de impressão digital entre  $1200\text{ a }800\text{ cm}^{-1}$  (MIAO et al., 2014).

De maneira geral, as bandas de absorção características às antocianinas e aos materiais de parede puros aparecem nos espectros das microcápsulas, indicando que houve microencapsulamento do composto bioativo, independente do material de parede utilizado. Também foi observado a ocorrência de ligações de hidrogênio entre os compostos indicando que o encapsulamento não foi um processo apenas físico, mas que envolveu interações entre os componentes. Esses resultados corroboram com a eficiência de encapsulamento e estabilidade apresentadas pelos pós nas análises anteriores.

#### 3.4. POTENCIAL ZETA ( $\zeta$ )

Por meio da alteração das cargas elétricas da dupla camada eletrostática das micropartículas pode-se indicar possíveis interações eletrostáticas entre o material de parede e as antocianinas purificadas. Além disso, o  $\zeta$  pode indicar a estabilidade relativa à agregação entre as micropartículas devido a forças de repulsão eletrostática.

A Tabela 3 apresenta os resultados de  $\zeta$  para as antocianinas purificadas, os materiais de parede puros e para as microcápsulas formadas por eles. Nela podemos verificar o  $\zeta$  negativo para todas as amostras avaliadas. Esse fato pode ser explicado pela dissociação das moléculas de água, onde os íons hidroxilas carregados negativamente adsorvem nas superfícies das moléculas do constituinte sólido, devido a concentração do momento dipolar positivo originado pelos átomos de carbono (POLI; JONG; HASSANALI, 2020; VAÉCHA et al., 2011). O maior valor inicial de  $\zeta$  da goma-arábica é explicado pela presença de ácido D-glicurônico em sua estrutura, confirmando a sua ionização, ou seja, a desprotonação do ácido carboxílico nas condições experimentais (conforme visualizado a partir do espectro de FTIR na Figura 2C). Ademais, pode-se inferir sobre a estabilidade das micropartículas formadas, onde  $\zeta$  próximos de -30 mV indicam limiar de estabilidade, logo as microcápsulas formadas pelos três materiais

de parede estudados são estáveis do ponto de vista da agregação das partículas (PEANPARKDEE; BOROMPICHAICHARTKUL; IWAMOTO, 2021; QIN et al., 2021).

Pode-se verificar na Tabela 3, que houve aumento em módulo dos  $\zeta$  para todos os componentes, após o microencapsulamento da antocianina, independente do material de parede utilizado. Além das interações por ligação de hidrogênio., outros estudos sugerem que as antocianinas provavelmente se ligam aos materiais de parede por interações hidrofóbicas, o que altera a estrutura das partículas que se tornam mais carregadas negativamente (GUAN; ZHONG, 2015; TAN et al., 2018; WU; GUAN; ZHONG, 2015).

**Tabela 3.** Potencial Zeta das antocianinas purificadas, dos materiais de parede e das microcápsulas obtidas com diferentes materiais.

<b>AMOSTRAS</b>	<b>POTENCIAL ZETA <math>\zeta</math> (mV)</b>
<b>Antocianinas purificadas</b>	-16,4±0,5 <sup>b</sup>
<b>Maltodextrina</b>	-5,0±3,5 <sup>a</sup>
<b>Capsul®</b>	-9,3±1,4 <sup>a</sup>
<b>Goma-arábica</b>	-21,0±0,3 <sup>bc</sup>
<b>Microcápsulas com maltodextrina</b>	-23,1±2,6 <sup>c</sup>
<b>Microcápsulas com Capsul®</b>	-21,9±0,5 <sup>c</sup>
<b>Microcápsulas com goma-arábica</b>	-23,7±1,2 <sup>c</sup>

Valores em média  $\pm$  desvio padrão (DP), n= 3. Significância (p<0,05): médias seguidas de pelo menos uma mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey.

A Tabela 4 apresenta as diferenças percentuais do  $\zeta$  entre os materiais de parede puros e as microcápsulas formadas pelo processo de secagem. Por meio dela, podemos verificar que a maior diferença observada ocorre para a maltodextrina, seguido pelo Capsul®, e pela goma-arábica. Esse resultado pode ser explicado pela presença das antocianinas na camada superficial das microcápsulas, já apresentado anteriormente (Tabela 1), em que a maltodextrina teve cerca de 3% de antocianinas presentes na superfície da microcápsula, o Capsul® cerca de 1% e a

goma-arábica aproximadamente 1,5%. O aumento do  $\zeta$  em módulo após a microencapsulação é justificado pelos valores de  $\zeta$  das antocianinas, corroborando com os resultados verificados na Tabela 1. Como a goma-arábica apresentou menor diferença percentual entre o material puro e a microcápsula, pode-se dizer que as antocianinas se encontram, neste caso, majoritariamente no núcleo das microcápsulas.

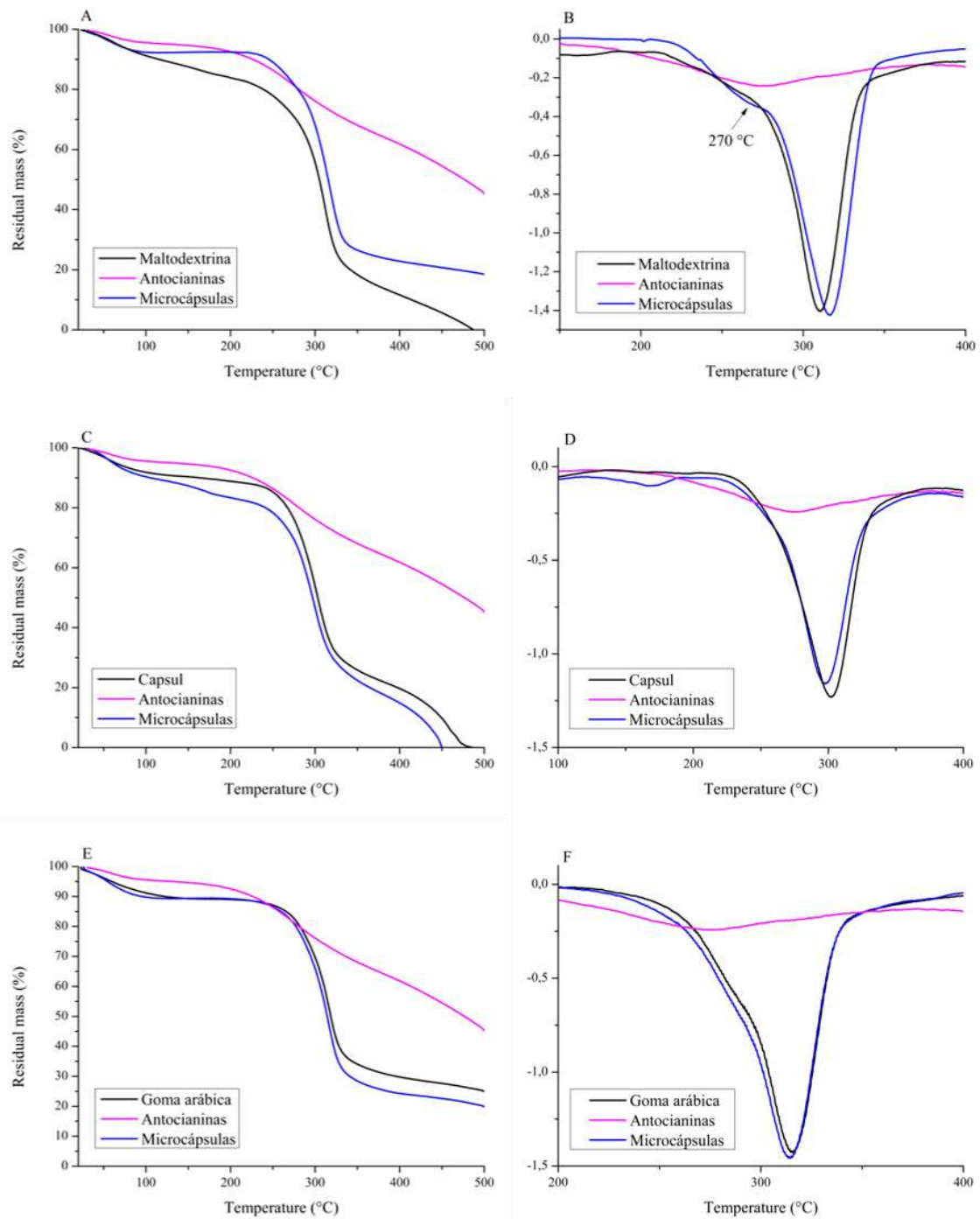
**Tabela 4.** Diferença percentual do Potencial Zeta entre os materiais de parede e suas respectivas microcápsulas.

<b>MATERIAIS DE PAREDE</b>	<b>DIFERENÇA PERCENTUAL</b>
<b>Maltodextrina</b>	78,3
<b>Capsul®</b>	57,5
<b>Goma-arábica</b>	11,3

### 3.5. TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

A análise termogravimétrica pode ser utilizada para elucidar como a estabilidade térmica das microcápsulas, em termos de decomposição, é influenciada pelas interações dos constituintes, além da perda de peso do material com base na temperatura. Já a derivada da curva gerada por TGA, chamada de DTG, auxilia na identificação de possíveis eventos térmicos, que não são identificados com facilidade apenas observando a curva termogravimétrica, como a decomposição térmica acoplada de dois constituintes diferentes num único evento na TGA (KARAASLAN et al., 2021).

Na Figura 3 podem ser observadas as curvas termogravimétricas para cada material de parede puro, para as antocianinas e suas respectivas microcápsulas. Além disso, são apresentadas as DTG's referentes à cada material de parede, antocianinas purificadas e suas respectivas microcápsulas, evidenciando eventos térmicos de interesse.



**Figura 3.** Curvas termogravimétricas das amostras estudadas A) TGA Maltodextrina; B) DTG Maltodextrina; C) TGA Capsul®; D) DTG Capsul®; E) TGA Goma-arábica e; F) DTG Goma-arábica.

Observando a curva TGA obtida para a maltodextrina (Figura 3A), é verificado que a partir de 100 °C houve perda de massa tanto para a maltodextrina pura (cerca de 10%), quanto para as antocianinas (cerca de 5%), até atingirem aproximadamente 226 °C. No entanto, para as microcápsulas não houve perda de massa nesse intervalo, indicando uma possível interação benéfica entre o material de parede e as antocianinas, de forma a estabilizar termicamente o material obtido da secagem. Além disso, em 500 °C não há mais massa da maltodextrina, porém ainda restam 18% de material remanescente para as microcápsulas, evidenciando ainda mais este efeito protetor gerado pela interação antocianinas e maltodextrina, já que essa porcentagem não se deve apenas às antocianinas, levando em consideração o teor de antocianinas totais (111 mg/100g de pó) apresentado pelos pós. Considerando a DTG obtida para a maltodextrina (Figura 3B), observa-se que a temperatura de máxima decomposição do material puro ocorreu em 310 °C, já para material microencapsulado foi de 316 °C. Esse deslocamento se deve à maior estabilidade térmica das microcápsulas, quando comparadas ao material puro. Ainda, pode-se observar um ombro gerado na curva de antocianinas e das microcápsulas próximo de 270 °C, evidenciando a decomposição das antocianinas, que pode ser confirmado com a presença de antocianinas na superfície e na eficiência do encapsulamento apresentados anteriormente.

O mesmo comportamento não foi observado para a curva termogravimétrica do Capsul® (Figura 3C). Neste caso, houve maior perda de massa das microcápsulas (cerca de 5% à mais do que o material de parede puro), e ocorreu entre 100 e 239 °C, indicando uma interação mais fraca entre o Capsul® e as antocianinas, em termos de resistência à decomposição térmica. Aliado a isso, as microcápsulas atingiram massa igual a zero antes que o Capsul® puro. Já o DTG (Figura 3D) mostrou temperatura máxima de decomposição do material puro em 298 °C e para as microcápsulas esse valor foi de 302 °C, indicando que houve uma pequena alteração da temperatura de decomposição obtida para as microcápsulas em relação ao material puro, o

que poderia estar dentro do limite de desvio padrão. Em relação às antocianinas puras, a temperatura de degradação aumentou para as microcápsulas, indicando que o encapsulamento proporcionou maior estabilidade térmica.

A curva de TGA da goma-arábica (Figura 3E) demonstra que não houve influência ou possível interação que afetasse a estabilidade da microcápsula, visto que não houve diferença na decomposição após 100 °C entre o material de parede puro e as microcápsulas. Além do mais, ao final dos 500 °C, restou mais material remanescente da goma-arábica pura, do que no material microencapsulado. Por sua vez, na DTG (Figura 3F) não foi observada alteração relevante na temperatura máxima de decomposição para a goma-arábica pura (316 °C) quando comparada com as microcápsulas (314 °C).

Diferentemente das antocianinas purificadas do açaí, Cai et al., (2019) encontraram temperatura de decomposição máxima do extrato contendo antocianinas de mirtilo próximo de 130 °C, atribuindo esta decomposição aos ácidos fenólicos e aldeídos por desglicosilação e reações de abertura dos anéis. Este fato possivelmente sugere que a ausência de ácidos fenólicos no extrato torna as antocianinas mais estáveis termicamente. Além disso, o trabalho realizado por Cai et al., (2019) sugeriu que a possível interação entre as antocianinas e os materiais de parede fossem por meio de ligações de hidrogênio, corroborando com o observado nos espectros de FTIR, no presente trabalho.

Karaaslan et al., (2021), em seus estudos térmicos com maltodextrina e goma-arábica também encontraram temperaturas de máxima decomposição próxima dos 300 °C, sendo este um valor comum à maioria dos polissacarídeos. Além disso, os autores encontraram menor estabilidade térmica para a goma-arábica, comparada à estabilidade da maltodextrina pura e das microcápsulas formadas pela mistura destes materiais, sendo a maltodextrina o melhor material de parede indicado para proteção térmica de compostos bioativos. Similarmente, neste trabalho,

a maltodextrina pode ser considerada o melhor material de parede capaz de formar mais interações com as antocianinas purificadas proporcionando maior estabilidade térmica.

#### 4. CONCLUSÃO

Houve microencapsulamento das antocianinas purificadas para os três materiais de parede estudados, com a maior parte das antocianinas presentes no núcleo das microcápsulas. Além disso, houveram resultados promissores para estabilidade das microcápsulas formadas, o que indica a interação entre os materiais de parede e as antocianinas, evitando reações indesejáveis de degradação destas.

Espectros do FTIR indicaram interações entre as antocianinas purificadas de açaí e a maltodextrina por ligação de hidrogênio intermolecular. Também foi observada a presença de antocianinas ligadas à superfície da microcápsula de maltodextrina que as estabilizam termicamente, sendo a maltodextrina considerada por este estudo, o melhor material de parede testado para produção de antocianinas em pó por secagem em *spray dryer* e para aplicação em alimentos. Dentre os materiais estudados, a maltodextrina é o que apresenta maior afinidade de interação por sua estrutura química com as antocianinas.

Já o Capsul® não apresentou uma microcápsula com boa estabilidade térmica, pela interação superficial de antocianinas às microcápsulas mostradas pelo potencial zeta, evidenciando que a estabilidade térmica ocorre quando as antocianinas estão protegidas no núcleo. E a goma-arábica, assim como a maltodextrina, demonstrou grandes evidências de ligação de hidrogênio intermolecular com as antocianinas, no entanto, esta interação não afetou a estabilidade térmica das microcápsulas. No caso das microcápsulas de goma-arábica, concluiu-se que as antocianinas estavam quase que em sua totalidade localizadas no núcleo das microcápsulas.

## 5. REFERÊNCIAS

- BARBOSA, L. C. DE A. **Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. 1ª Edição ed. Viçosa - MG: Editora UFV, 2007.
- BORGES, P. R. S. et al. Obtaining a protocol for extraction of phenolics from açai fruit pulp through Plackett-Burman design and response surface methodology. **Food Chemistry**, v. 210, p. 189–199, 2016.
- BURATTO, R. T. et al. Formulation of açai (E. oleracea Mart.) Pulp and seeds extracts by co-precipitation in Supercritical Antisolvent (SAS) technology. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 169, p. 105090, 1 fev. 2021.
- CAI, D. et al. A comprehensive review on innovative and advanced stabilization approaches of anthocyanin by modifying structure and controlling environmental factors. **Food Chemistry**, v. 366, p. 130611, 1 jan. 2022.
- CAI, X. et al. Improvement of stability of blueberry anthocyanins by carboxymethyl starch/xanthan gum combinations microencapsulation. **Food Hydrocolloids**, v. 91, p. 238–245, 1 jun. 2019.
- CARMO, E. L.; FERNANDES, R. V. B.; BORGES, S. V. MICROENCAPSULAÇÃO POR SPRAY DRYING , NOVOS BIOPOLÍMEROS E APLICAÇÕES NA. **Journal of Chemical Engineering and Chemistry**, v. 01, n. 2, p. 30–44, 2015.
- ETCHEPARE, M. A. et al. Microencapsulação de compostos bioativos pelo método de extrusão. **Ciência e Natura**, v. 37, p. 97–105, 2015.
- GARZÓN, G. A. et al. Polyphenolic composition and antioxidant activity of açai (Euterpe oleracea Mart.) from Colombia. **Food Chemistry**, v. 217, p. 364–372, fev. 2017.
- GUAN, Y.; ZHONG, Q. The improved thermal stability of anthocyanins at pH 5.0 by gum arabic. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, n. 2, p. 706–712, 1 dez. 2015.
- ICHIKAWA, M. The effect of hydrogen bonding on the bond lengths and angles in the carboxyl group. **Journal of Crystal and Molecular Structure**, v. 9, n. 2, 1979.
- KALUŠEVIC, A. M. et al. Effects of different carrier materials on physicochemical properties of microencapsulated grape skin extract. **Journal of Food Science and Technology**, v. 54, n. 11, p. 3411–3420, 2017.
- KARAASLAN, M. et al. Gum arabic/maltodextrin microencapsulation confers peroxidation stability and antimicrobial ability to pepper seed oil. **Food Chemistry**, v. 337, p. 127748, 1 fev. 2021.
- LEES, D.; FRANCIS, F. Standardization of pigment analyses in cranberries. **HortScience**, v. 7, p. 83–84, 1972.
- LU, W. et al. Choosing the appropriate wall materials for spray-drying microencapsulation of natural bioactive ingredients: Taking phenolic compounds as examples. **Powder Technology**, v. 394, p. 562–574, 1 dez. 2021.
- MEHRAN, M.; MASOUM, S.; MEMARZADEH, M. Improvement of thermal stability and antioxidant activity of anthocyanins of Echim amoenum petal using maltodextrin/modified starch combination as wall material. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 148, p. 768–776, 1 abr. 2020.
- MIAO, M. et al. Structure and physicochemical properties of octenyl succinic esters of sugary maize soluble starch and waxy maize starch. **Food Chemistry**, v. 151, p. 154–160, 15 maio 2014.
- PEANPARKDEE, M.; BOROMPICHAICHARTKUL, C.; IWAMOTO, S. Bioaccessibility and antioxidant activity of phenolic acids, flavonoids, and anthocyanins of encapsulated Thai rice bran extracts during in vitro gastrointestinal digestion. **Food Chemistry**, v. 361, p. 130161, 1 nov. 2021.
- PIECZYKOLAN, E.; KUREK, M. A. Use of guar gum, gum arabic, pectin, beta-glucan

and inulin for microencapsulation of anthocyanins from chokeberry. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 129, p. 665–671, 15 maio 2019.

POLI, E.; JONG, K. H.; HASSANALI, A. Charge transfer as a ubiquitous mechanism in determining the negative charge at hydrophobic interfaces. **Nature Communications** **2020** **11:1**, v. 11, n. 1, p. 1–13, 14 fev. 2020.

QIN, Y. et al. Smart packaging films based on starch/polyvinyl alcohol and Lycium ruthenicum anthocyanins-loaded nano-complexes: Functionality, stability and application. **Food Hydrocolloids**, v. 119, p. 106850, 1 out. 2021.

RESENDE, R. et al. Plasticizer Effect and Ionic Cross-linking: the Impact of Incorporating Divalent Salts in Methylcellulose Films for Colorimetric Detection of Volatile Ammonia. **Food Biophysics** **2021**, v. 1, p. 1–16, 29 out. 2021.

ROBERT, P. et al. Encapsulation of polyphenols and anthocyanins from pomegranate (*Punica granatum*) by spray drying. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 45, n. 7, p. 1386–1394, 2010.

ROBERT, P.; FREDES, C. The Encapsulation of Anthocyanins from Berry-Type Fruits. Trends in Foods. **Molecules**, v. 20, n. 4, p. 5875–5888, 3 abr. 2015.

ROCHA, J. C. G. et al. Optimization of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from jussara (*Euterpe edulis* M.) and blueberry (*Vaccinium myrtillus*) fruits. **Food Science and Technology**, v. 38, n. 1, p. 45–53, 2018.

RODRIGUEZ-SAONA, L. E.; WROLSTAD, R. E. Extraction, Isolation, and Purification of Anthocyanins. In: **Current Protocols in Food Analytical Chemistry**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2001.

ROMERO-GONZÁLEZ, J. et al. Total phenolics, anthocyanin profile and antioxidant activity of maqui, *Aristotelia chilensis* (Mol.) Stuntz, berries extract in freeze-dried polysaccharides microcapsules. **Food Chemistry**, v. 313, p. 126115, 30 maio 2020.

ROSA, J. R. et al. Effect of wall materials and storage temperature on anthocyanin stability of microencapsulated blueberry extract. **LWT**, v. 142, p. 111027, 1 maio 2021.

SANTIAGO, M. C. P. DE A. et al. Effects of encapsulating agents on anthocyanin retention in pomegranate powder obtained by the spray drying process. **LWT**, v. 73, p. 551–556, 1 nov. 2016.

SHARIF, N.; KHOSHNOUDI-NIA, S.; JAFARI, S. M. Nano/microencapsulation of anthocyanins; a systematic review and meta-analysis. **Food Research International**, v. 132, p. 109077, 1 jun. 2020.

SILVA, P. I. et al. Parameter optimization for spray-drying microencapsulation of jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba*) peel extracts using simultaneous analysis of responses. **Journal of Food Engineering**, v. 117, p. 538–544, 2013.

SOUZA, A. L. R. et al. Microencapsulação de sucos e polpas de frutas por spray drying : uma revisão. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 17, n. 3, p. 327–338, 2015.

TAN, C. et al. Encapsulation of copigmented anthocyanins within polysaccharide microcapsules built upon removable CaCO<sub>3</sub> templates. **Food Hydrocolloids**, v. 84, p. 200–209, nov. 2018.

TARONE, A. G.; CAZARIN, C. B. B.; MAROSTICA JUNIOR, M. R. Anthocyanins: New techniques and challenges in microencapsulation. **Food Research International**, v. 133, p. 109092, 1 jul. 2020.

VAÉCHA, R. et al. The Orientation and Charge of Water at the Hydrophobic Oil Droplet–Water Interface. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 26, p. 10204–10210, 6 jul. 2011.

WU, J.; GUAN, Y.; ZHONG, Q. Yeast mannoproteins improve thermal stability of anthocyanins at pH 7.0. **Food Chemistry**, v. 172, p. 121–128, 1 abr. 2015.

ZANONI, F. et al. Microencapsulation by spray-drying of polyphenols extracted from

red chicory and red cabbage: Effects on stability and color properties. **Food Chemistry**, v. 307, p. 125535, 1 mar. 2020.

## CONCLUSÃO GERAL

Em face dos resultados apresentados, pode-se concluir que a secagem por atomização utilizando *spray dryer* e os materiais de parede selecionados, foram aplicados com sucesso, obtendo-se microcápsulas com boas propriedades químicas e físico-químicas, além de uma estabilidade favorável para as antocianinas purificadas provenientes do açaí. Logo, os pós obtidos podem ser aplicados satisfatoriamente em alimentos desidratados contribuindo com suas propriedades bioativas, visto que as antocianinas apresentam diversas ações benéficas para a saúde. Além disso, a proteção apresentada pelos pós obtidos sobre as antocianinas, poderia melhorar a biodisponibilidade destas moléculas quando ingeridas.

Com relação às características das micropartículas, todos os materiais de parede apresentaram excelentes propriedades de encapsulamento, sendo a maltodextrina e a goma-arábica mais recomendadas para aplicação em matrizes hidrofílicas e o Capsul® em matrizes hidrofóbicas, por sua estrutura química e pelos resultados apresentados na caracterização dos pós.

Em termos de estabilidade, o Capsul® foi mais efetivo na proteção das antocianinas frente ao armazenamento sob luz e a goma-arábica no armazenamento em 40 °C. No que diz respeito à coloração apresentada pelos pós, de forma geral, todos tiveram maior alteração quando submetidos à temperatura de 40 °C. Logo, os pós podem ser utilizados em alimentos que ofereçam condições adversas de armazenamento, como as testadas, sem que ocorra perda da coloração característica.

Houveram resultados promissores para estabilidade das microcápsulas formadas, o que indica a interação entre os materiais de parede e as antocianinas. As principais evidências de ligação entre as antocianinas purificadas de açaí e a maltodextrina mostraram que há ligação de hidrogênio intermolecular entre elas, além de confirmar que existe uma porcentagem das antocianinas ligadas à superfície da microcápsula de maltodextrina que a estabilizam

termicamente, sendo a maltodextrina o melhor material de parede para produção de antocianinas em pó por secagem em *spray dryer* e para aplicação em alimentos. Dentre os materiais estudados, a maltodextrina é o que apresenta maior afinidade de interação por sua estrutura química com as antocianinas.

Já o Capsul® não apresentou uma microcápsula com boa estabilidade térmica, pela interação superficial de antocianinas às microcápsulas mostradas pelo potencial zeta, evidenciando que a estabilidade térmica ocorre quando as antocianinas estão protegidas no núcleo. E a goma-arábica, assim como a maltodextrina, demonstrou grandes evidências de ligação de hidrogênio intermolecular com as antocianinas, no entanto, esta interação não afetou a estabilidade térmica das microcápsulas. No caso das microcápsulas de goma-arábica, concluiu-se que as antocianinas estavam quase que em sua totalidade localizadas no núcleo das microcápsulas.