



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS**  
**DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

**LUANA GUABIRABA MENDES**

**MICROENCAPSULAÇÃO DO CORANTE NATURAL DE**  
**URUCUM: UMA ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DA GOMA DO**  
**CAJUEIRO COMO MATERIAL DE PAREDE**

**FORTALEZA-CE**

**2012**

**MICROENCAPSULAÇÃO DO CORANTE NATURAL DE  
URUCUM: UMA ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DA GOMA DO  
CAJUEIRO COMO MATERIAL DE PAREDE.**

**LUANA GUABIRABA MENDES**

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

Área de atuação: Ciência e Tecnologia de Alimentos

Orientador: Prof<sup>a</sup> Dra. Patrícia Beltrão Lessa Constant

Co-orientadora: Prof. Dr. Raimundo Wilane de Figueiredo

FORTALEZA-CE

2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

- 
- M49m Mendes, Luana Guabiraba.  
Microencapsulação do corante natural de urucum: uma análise da eficiência da goma do cajueiro como material de parede / Luana Guabiraba Mendes – 2012.  
130 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências Agrárias, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Fortaleza, 2012.  
Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Alimentos.  
Orientação: Profa. Dra. Patrícia Beltrão Lessa Constant  
Coorientação: Prof. Dr. Raimundo Wilane de Figueiredo

1. Bixina. 2. Microencapsulação. 3. Goma do cajueiro I. Título.

A citação de qualquer trecho desta dissertação é permitida, desde que seja feita de conformidade com as normas da ética científica.

---

Luana Guabiraba Mendes

**LUANA GUABIRABA MENDES**

**MICROENCAPSULAÇÃO DO CORANTE NATURAL DE URUCUM: UMA  
ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DA GOMA DO CAJUEIRO COMO MATERIAL  
DE PAREDE.**

Dissertação de Mestrado apresentada à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Dissertação aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>a</sup> Dra. Patrícia Beltrão Lessa Constant (Orientadora)

Universidade Federal do Ceará- UFC

---

Prof. Dr. Paulo Henrique Machado de Sousa

Universidade Federal do Ceará- UFC

---

Dra. Maria Leônia da Costa Gonzaga

Universidade Federal do Ceará- UFC

A Deus,

Aos meus pais, pois tudo que sou hoje, principalmente a educação e exemplo de força e vitória e por sempre me apoiarem nos momentos mais difíceis de minha vida.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar força e apoio nos momentos de angústia e por minha existência.

A minha orientadora Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Patrícia Beltrão Lessa Constant pela orientação, dedicação, ensinamentos, paciência, compreensão, incentivo, amizade e apoio durante todo este trabalho.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Raimundo Wilane de Figueiredo pela paciência, persistência, compreensão, incentivo e ajudando-me a dar os primeiros passos nesta pesquisa.

A Dra. Maria Leônia da Costa Gonzaga pela orientação, ensinamentos, paciência, incentivo, apoio e ajuda incansável durante toda a pesquisa. Além disso, foi uma grande amiga preocupada e participativa não medindo forças para ajudar.

Ao Prof. Dr. Paulo Henrique Machado de Sousa pela paciência, compreensão, conselhos e apoio durante todo o mestrado.

A Universidade Federal do Ceará, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, pela oportunidade de realização do mestrado e deste trabalho.

Ao Secretário do da Pós-Graduação do Departamento de Tecnologia de Alimentos Paulo Mendes, pela ajuda sempre humorada e paciência no decorrer do curso.

Aos professores do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Ceará, pela competência e pelos ensinamentos transmitidos.

Ao CNPq por viabilizar meus estudos e a pesquisa, através de concessão da bolsa de estudo e incentivo financeiro.

Ao Professor Paulo Cesar Stringheta, que disponibilizou o laboratório de pigmentos Naturais da Universidade Federal de Viçosa (MG), para a realização do processo de atomização e ao funcionário Valerio Poletou que ajudou no processo. A doutoranda Isadora Rebouças pela amizade, ajuda e convívio na cidade de Viçosa.

Ao professor Marcos, que cedeu sua sala no Departamento de Tecnologia de Alimentos da UFC, para a realização do teste de estabilidade na presença e ausência de luz do pigmento microencapsulado, disponibilizou o laboratório de Refrigeração para a realização do processo de liofilização, assim pude contar com sua ajuda, imprescindível.

Ao núcleo de microscopia e microanálise CCB da Universidade Federal de Viçosa (MG) que disponibilizou o laboratório para a realização de microscopia eletrônica de varredura. Quero agradecer, em especial, a funcionaria Ana Paula que ajudou muito nesta análise.

Ao professor Afonso Ramos, que disponibilizou o laboratório de Processamento de Frutas e Hortaliças/UFV para a realização da análise de reologia, principalmente o Anderson e Túlio por não terem medido esforços para ajudar nas análises reológicas.

Aos meus pais, irmão, pelo amor, exemplo, estímulo constante e pelo enorme esforço que desprenderam para que eu alcançasse os meus objetivos, me fortalecendo nos momentos mais difíceis da minha vida.

A minha dinha Socorro por sempre me aconselhar com uma palavra de força e incentivo.

Ao Daniel por me apoiar e me incentivar ao longo desses anos, tornando mais prazerosa a realização desta caminhada, contribuindo para meu crescimento pessoal e profissional.

Ao meu irmão por acreditar e por sempre me encorajar ao falar: no final dá tudo certo.

Aos meus amigos, principalmente Camila Freitas, Afrânio Cunha, Conceição Cunha, Marília de Freitas, Camila Salviano e Mayrla Lima que colaboraram com minha trajetória para concluir mais uma etapa de minha vida profissional e pelas palavras de apoio no decorrer desta pesquisa.

Aos companheiros do laboratório de Frutos e Hortaliças, Alessandra, Aline Gurgel, Aline Braga, Ana Valquíria, Denise, Fátima, Giovana, D. Hilda, Jorgiane, Larissa, Leônia, Nara, Nadya, Ana Cristina, Nagela, Natália, Omar, Bruno, Karine, Mayla, Marina, Virlane, pela companhia, amizade, companheirismo, risadas, apoio e ajuda durante as análises no decorrer da pesquisa e também pela paciência durante esse tempo que passamos juntos. Em especial a Nágela pelos conselhos, por estar ao meu lado em momentos difíceis e/ou ajudando em todas as análises e sempre falando uma palavra de apoio.

Aos colegas do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela convivência e companheirismo.

A todos que não foram citados que participaram de forma direta ou indireta e que contribuíram de alguma forma nesta pesquisa, muito obrigada!

“A maior recompensa do nosso trabalho  
não é o que pagam por ele, mas aquilo  
em que ele nos transforma.”  
John Ruskin

## RESUMO

Na prática, alguns corantes naturais, como a bixina, apresentam dificuldades tecnológicas de utilização, dificultando sua aplicação na indústria de alimentos. A microencapsulação pode amenizar essa situação, aumentando sua estabilidade e tornando possível sua incorporação em sistemas alimentícios sem a perda de suas propriedades. Assim, o objetivo dessa pesquisa foi microencapsular o corante natural de urucum, utilizando a goma de cajueiro como material de parede, aplicando os processos de liofilização e atomização, caracterizar as microcápsulas obtidas através de análises morfológicas, físico-químicas, bem como determinar a eficiência da microencapsulação pela quantificação do teor de bixina total e superficial. Goma arábica foi utilizada como material de parede de referência, para efeito comparativo. Assim, foram preparadas três formulações, a saber: corante de urucum/ goma do cajueiro (U-GC) 4:1 m/m, corante de urucum /goma arábica (U-GA) 4:1 m/m e corante de urucum/ goma do cajueiro/ e goma arábica (1:1) 4:1 m/m (U-GCA). As suspensões, previamente preparadas também foram caracterizadas por análises físico-químicas. Na avaliação colorimétrica estudou-se a estabilidade do pigmento microencapsulado, em temperatura ambiente, a  $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  na presença e na ausência de luz, durante 40 dias de armazenamento, em duas situações, ou seja, dissolvidos em solução-tampão pH 4,0 e na forma de pó. Nas três suspensões formuladas a análise colorimétrica e o pH não apresentaram grandes diferenças, mas já na viscosidade a suspensão goma do cajueiro/ corante de urucum, resultou em menor viscosidade ( $0,01746 \pm 0,000$ ) nas mesmas concentrações de sólidos. As microcápsulas produzidas por atomização mostraram também formas irregulares com predominância circular e superfície dentada e, por liofilização, mostraram formas indefinidas e com tamanhos muito variáveis. Todas as microcápsulas mostraram-se solúveis em água. As microcápsulas elaboradas com goma arábica e goma do cajueiro/goma arábica (1:1) apresentaram as melhores eficiências na microencapsulação, 43,14 e 31,21%, respectivamente, além de conferirem maior estabilidade à bixina durante a exposição à luz e na estocagem no escuro. As diferentes formulações resultaram em diferentes teores do corante de urucum microencapsulado, sendo que a goma arábica apresentou maior eficiência e a goma do cajueiro menor eficiência, considerando os processos de liofilização e atomização. Houve uma maior degradação da bixina total, em torno de 65,79% e, da bixina superficial, em torno de 60,52%, nas microcápsulas armazenadas sob incidência de luz a  $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , evidenciando o efeito deletério da luz sobre o corante de urucum. O método de microencapsulação por liofilização foi o que levou a menor degradação da bixina encapsulada. Dentre dos parâmetros de concentração utilizados e dos métodos de microencapsulação empregados, a goma do cajueiro, individualmente, não se apresentou como um eficiente material de parede. No entanto, a sua mistura com a goma arábica forneceu resultados promissores, os quais tornaram favorável a utilização desse material (U-GCA), como na indústria de alimentos, bem como em outros segmentos tecnológicos como os cosméticos e a farmacêutica.

**Palavras-chave:** Bixina, microencapsulação, goma do cajueiro e estabilidade.

## ABSTRACT

In practice, some natural dyes, such as bixin present technological difficulties of use, hindering their application in the food industry. Microencapsulation can improve this situation by increasing their stability and making their incorporation in food systems possible without losing their properties. The objective of this research was to microencapsulate the natural dye annatto, using cashew gum as wall material, applying the freeze-drying and spray drying processes, to characterize the microcapsules obtained according to morphological and physico-chemical properties as well as to determine the effectiveness of the microencapsulation by quantification of the total bixin and surface bixin. Gum arabic was used as wall material, the reference for comparison. Thus, three formulations were prepared as follows: annatto colorant / cashew gum (U-GC) 4:1 w / w of annatto colorant / gum arabic (GA-U) 4:1 m / m of annatto colorant / cashew gum / gum arabic and (1:1) 4:1 m / m (U-GCA). The suspensions, which had been previously prepared, were also characterized in terms physical and chemical analyses. In colorimetric evaluation the stability of the microencapsulated pigment was studied, at a room temperature of  $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  in the presence and absence of light for 40 days storage in two situations, that is dissolved in buffer solution pH 4.0 and in powder form. In the three formulated suspensions, there were no major differences between the pH and colorimetric analyses, but the suspension viscosity cashew gum / dye annatto, resulted in lower viscosity ( $0.01746 \pm 0.000$ ) at the same concentrations of solids. The microcapsules produced by atomization also showed predominantly irregularly shaped circular and toothed surfaces, and lyophilization, show indefinite shapes and sizes vary widely. All the microspheres proved soluble in water. Microcapsules prepared with gum arabic and gum cajuerio / gum arabic (1:1) showed the best efficiency in the microencapsulation, 43.14 and 31.21%, respectively and this confers greater stability to the bixin during exposure to light and storage in the dark. The different formulations resulted in different concentrations of microencapsulated annatto dye, with the gum arabic being the most efficient and the cashew gum the least efficient in terms of lyophilization and spray drying. There was a greater total degradation of bixin, about 65.79% and the surface bixin, about 60.52%, in the microcapsules stored under light incidence at  $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , demonstrating the detrimental effect of light on the dye annatto. The microencapsulation method by means of lyophilization is the one which led to the lowest levels of degradation of encapsulated bixin. Among the parameters used and the concentration and methods of microencapsulation employed, cashew gum, on its own, is not presented as an effective wall material. However, its mixture with gum arabic provided promising results, which favors making use of this material (U-GCA) in the food industry and in other technological sectors such as cosmetics and pharmaceuticals.

**Keywords:** Bixin, microencapsulation, cashew gum and stability

## LISTA DE FIGURAS

	Pág
FIGURA 1 - Semente de urucum.....	27
FIGURA 2 - Estruturas químicas dos principais pigmentos do urucum.....	28
FIGURA 3 - Estrutura química da forma salina da Norbixina.....	29
FIGURA 4 - Inter-relação entre os diferentes pigmentos de urucum.....	30
FIGURA 5 - Duas formas principais de encapsulamento: cápsulas mononucleares (à esquerda) e agregados (à direita).....	33
FIGURA 6 - Diagrama esquemático de “spray dryer”.....	36
FIGURA 7 - Fragmento da estrutura molecular da goma arábica.....	41
FIGURA 8 - Exsudato da goma arábica.....	42
FIGURA 9 - Exsudato obtido <i>Anacardium occidentale L.</i> ,.....	44
FIGURA 10 - Esquema da estrutura química de fragmento da goma do cajueiro.....	45
FIGURA 11- Fluxograma do processamento de obtenção das microcápsulas.....	50
FIGURA 12- Coordenadas do sistema CIE lab de cor.....	52
FIGURA 13- Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação para as emulsões U-GC, U-GCA, U-GA, por aplicação do modelo de Newton.....	60
FIGURA 14- Microcápsulas de bixina U-GC (atomizada) com aceleração 20kv. Aumento 10.00Kx. *U-GC: Urucum- Goma do Cajueiro.....	61
FIGURA 15- Microcápsulas de bixina U-GCA (atomizada) com aceleração 20kv. Aumento 10.00Kx. *U-GCA: Urucum-Goma do Cajueiro e Arábica (1:1).....	62
FIGURA 16- Microcápsulas de bixina U-GA (atomizada) com aceleração 20kv. Aumento 10.00Kx. *U-GA: Urucum- Goma Arábica.....	62
FIGURA 17- Microcápsulas de bixina U-GC (liofilizada) com aceleração 20kv. Aumento 600X. *U-GC: Urucum- Goma do Cajueiro.....	63
FIGURA 18- Microcápsulas de bixina U-GCA (liofilizada) com aceleração 20kv. Aumento 600X. *U-GCA: Urucum-Goma do Cajueiro e Arábica (1:1).....	63

FIGURA 19- Microcápsulas de bixina U-GA (liofilizada) com aceleração 20kv. Aumento 600X. *U-GA: Urucum- Goma Arábica.....	64
FIGURA 20- Comportamento da coordenada (L*), obtido para as amostras submetidas a 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C.	71
FIGURA 21- Comportamento da coordenada (a*), obtido para as amostras submetidas a 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C.	71
FIGURA 22- Comportamento da coordenada (b*), obtido para as amostras submetidas a 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C.....	72
FIGURA 23- Comportamento do Chroma (c*), obtido para as amostras submetidas a 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C.	73
FIGURA 24- Comportamento do ângulo Hue (H*) , obtido para as amostras submetidas a 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C.	74
FIGURA 25- Comportamento do Chroma (c*), obtida nas amostras submetidas a 40 dias de armazenamento na ausência de luz, a 25°C .....	78
FIGURA 26- Bixina Total do corante de urucum (mg/100g de amostra), obtido nas amostras submetidas a 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C.....	82
FIGURA 27- Bixina superficial do corante de urucum (mg/100g de amostra), obtido nas amostras submetidas a 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C.....	84
FIGURA 28- Bixina total do corante de urucum (mg/100g de amostra), obtidas nas amostras submetidas a 40 dias de armazenamento na ausência de luz, a 25°C.....	87
FIGURA 29- Bixina superficial do corante de urucum (mg /100g de amostra) obtidas nas amostras submetidas a 40 dias de armazenamento na ausência de luz, a 25°C.....	89
FIGURA 30- Comportamento da luminosidade (L*) obtido para as amostras submetidas à solução-tampão pH 4,0 (sistema modelo) a 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C.....	93
FIGURA 31- Comportamento da coordenada (a*) obtido para as amostras submetidas à solução-tampão pH 4,0 (sistema modelo) a 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C. ....	94

FIGURA 32-	Comportamento da coordenada ( $b^*$ ) obtido para as amostras submetidas à solução-tampão pH 4,0 (sistema modelo) por 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C. ....	95
FIGURA 33-	Comportamento do Chroma ( $c^*$ ) obtido para as amostras submetidas à solução-tampão pH 4,0 (sistema modelo) a 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C.....	96
FIGURA 34-	Comportamento do ângulo Hue ( $H^*$ ) obtido para as amostras submetidas à solução-tampão pH 4,0 (sistema modelo) por 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C. ....	97
FIGURA 35-	Comportamento da luminosidade ( $L^*$ ) obtido para as amostras submetidas à solução-tampão pH 4,0 (sistema modelo) por 40 dias de armazenamento na ausência de luz, a 25°C.....	101
FIGURA 36-	Comportamento da coordenada ( $a^*$ ) obtido para as amostras submetidas à solução-tampão pH 4,0 (sistema modelo) por 40 dias de armazenamento na ausência de luz, a 25°C.....	102
FIGURA 37-	Comportamento do Chroma ( $c^*$ ) obtido para as amostras submetidas à solução-tampão pH 4,0 (sistema modelo) por 40 dias de armazenamento na ausência de luz, a 25°C.....	103
FIGURA 38-	Comportamento do ângulo Hue ( $H^*$ ) obtida para as amostras submetidas à solução-tampão pH 4,0 (sistema modelo) por 40 dias de armazenamento na ausência de luz, a 25°C.....	104

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1-	Formulações empregadas na microencapsulação da bixina com a goma do cajueiro e goma arábica isoladas e associadas.....	49
TABELA 2-	Formulações utilizadas para a obtenção das suspensões.....	57
TABELA 3-	Determinação físico-química das suspensões formuladas U-GC, U-GCA e U-GA.....	58
TABELA 4-	Parâmetros reológicos obtidos através do modelo de Newton das suspensões de U-GC, U-GCA e U-GA à temperatura a 25°C.....	59
TABELA 5-	Médias da solubilidade das microcápsulas obtidas pelos dois processos (atomização e liofilização) pelo teste de Tukey .....	66
TABELA 6-	Médias de solubilidade das microcápsulas obtidas pelas as formulações (U-GC, U-GCA e U-GA) no teste de Tukey .....	67
TABELA 7-	Resultados das análises colorimétricas das microcápsulas obtidos pelos dois processos (atomização e liofilização) para as formulações (UGCA, UGC e UGA), na presença de luz.....	70
TABELA 8-	Médias das análises colorimétricas obtidas para as amostras submetidas a 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C considerando os processos (atomização e liofilização).....	75
TABELA 9-	Médias das análises colorimétricas obtidas para as amostras submetidas a 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C considerando as formulações (U-GC, U-GCA e U-GA) .....	76
TABELA 10-	Resultados das análises colorimétricas das microcápsulas obtidas pelos dois processos (atomizado e liofilizado) com as formulações (UGCA, UGC e UGA) na ausência de luz.....	77
TABELA 11-	Médias das análises colorimétricas obtidas para as amostras submetidas a 40 dias de armazenamento na ausência de luz, a 25°C considerando os processos (atomização e liofilização) .....	79

TABELA 12-	Médias das análises colorimétricas obtidas para as amostras submetidas à 40 dias de armazenamento na ausência de luz, a 25°C , considerando as formulações (U-GC, U-GCA e U-GA) ....	80
TABELA 13-	Resultados da quantificação de bixina nas microcápsulas obtidas pelos processos de atomizado e liofilizado com as formulações (UGCA, UGC e UGA) na presença de luz. ....	81
TABELA 14-	Médias de bixina total do corante de urucum (mg/100 g de amostra) obtida nas amostras submetidas a 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C considerando os processos (atomização e liofilização) e as formulações (U-GC,U-GCA e U-GA).....	83
TABELA 15-	Médias de bixina superficial do corante de urucum (mg/100 g de amostra) obtida nas amostras submetidas a 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C considerando os processos (atomização e liofilização) e as formulações (U-GC,U-GCA e U-GA).....	85
TABELA 16-	Resultados da quantificação de bixina total nas microcápsulas obtidas pelos dois processos (atomizado e liofilizado) com as formulações (UGCA, UGC e UGA) na ausência de luz.....	86
TABELA 17-	Médias de bixina total do corante de urucum (mg/100 g de amostra) obtida nas amostras submetidas a 40 dias de armazenamento na ausência de luz, a 25°C considerando os processos (atomização e liofilização) e as formulações (U-GC,U-GCA e U-GA).....	88
TABELA 18-	Médias de bixina superficial do corante de urucum (mg/100 g de amostra) obtida nas amostras submetidas a 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C considerando os processos (atomização e liofilização) e as formulações (U-GC,U-GCA e U-GA).....	90
TABELA 19-	Resultados das análises colorimétricas das microcápsulas em solução-tampão, obtidas pelos dois processos (atomizado e liofilizado) com as formulações (UGCA, UGC e UGA) na presença de luz. ....	92

TABELA 20-	Médias das análises colorimétricas obtidas para as amostras submetidas à solução-tampão pH 4,0 (sistema modelo) por 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C, considerando os processos (atomização e liofilização).....	98
TABELA 21-	Medias das análises colorimétricas obtidas para as amostras submetidas à solução-tampão pH 4,0 (sistema modelo) por 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C, considerando as formulações (U-GC, U-GCA e U-GA) .....	99
TABELA 22-	Resultados das análises colorimétricas das microcápsulas em solução-tampão, obtidas pelos dois processos (atomizado e liofilizado) com as formulações (UGCA, UGC e UGA) na ausência de luz.....	100
TABELA 23-	Medias da coordenada (b*) obtidas para as amostras submetidas à solução-tampão pH 4,0 (sistema modelo) por 40 dias de armazenamento na ausência de luz, a 25°C com as formulações (U-GC, U-GCA e U-GA).....	105
TABELA 24-	Médias das análises colorimétricas obtidas para as amostras submetidas à solução-tampão pH 4,0 (sistema modelo) por 40 dias de armazenamento na ausência de luz, a 25°C considerando os processos (atomização e liofilização) .....	105

## LISTA DE APÊNDICES

	Pág.
APÊNDICE A	
Análise de variância (ANOVA) para a solubilidade das microcápsulas obtidas pelo processo de atomização e liofilização utilizando os materiais de parede (GC, GCA e GA).	118
APÊNDICE B	
Análise de variância das amostras pelo processo de atomização e liofilização, com as formulações (U-GC, U-GCA e U-GA) armazenadas na presença de luz por 40 dias a temperatura de $25 \pm 2$ °C- Coordenadas de cor $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ , Chroma ( $c^*$ ) e ângulo Hue ( $H^*$ ).....	119
APÊNDICE C	
Análise de variância das amostras pelo processo de atomização e liofilização, com as formulações (U-GC, U-GCA e U-GA) armazenadas na ausência de luz por 40 dias a temperatura de $25 \pm 2$ °C- Coordenadas de cor $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ , Chroma ( $c^*$ ) e ângulo Hue ( $H^*$ ).....	120
APÊNDICE D	
Análise de variância dos efeitos dos processos e das formulações nas amostras armazenadas na presença e ausência de luz, a $25^\circ\text{C} \pm 2$ °C- Coordenadas de cor $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ , Chroma ( $c^*$ ) e ângulo Hue ( $H^*$ ).....	121
APÊNDICE E	
Análise de regressão das amostras pelo processo de atomização e liofilização, com as formulações (U-GC, U-GCA e U-GA) armazenadas na presença de luz por 40 dias a temperatura de $25 \pm 2$ °C- Coordenadas de cor $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ , Chroma ( $c^*$ ) e ângulo Hue ( $H^*$ ).....	122
APÊNDICE F	
Análise de regressão das amostras através dos processos de atomização e liofilização, com as formulações (U-GC, U-GCA e U-GA) armazenadas na ausência de luz por 40 dias a temperatura de $25 \pm 2$ °C- Coordenadas de cor $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ , Chroma ( $c^*$ ) e ângulo Hue ( $H^*$ ).....	123
APÊNDICE G	
Análise de variância das amostras armazenadas na presença e ausência de luz, a $25^\circ\text{C} \pm 2$ °C- Bixina total e superficial.....	124
APÊNDICE H	
Análise de variância dos efeitos dos processos e das formulações das amostras armazenadas na presença e ausência de luz, a $25^\circ\text{C} \pm 2$ °C- Bixina total e superficial.....	125

APÊNDICE I	Análise de regressão das amostras armazenadas na presença e ausência de luz, a $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ - Bixina total e superficial.....	126
APÊNDICE J	Análise de variância das amostras pelo processo de atomização e liofilização, nas formulações (U-GC, U-GCA e U-GA) em solução-tampão pH 4,0 (sistema modelo) armazenadas na presença de luz por 40 dias a temperatura de $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ - Coordenadas de cor $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ , Chroma ( $c^*$ ) e ângulo Hue ( $H^*$ ).....	127
APÊNDICE L	Análise de variância das amostras pelo processo de atomização e liofilização, com as formulações (U-GC, U-GCA e U-GA) em solução-tampão pH 4,0 (sistema modelo) armazenadas na ausência de luz por 40 dias a temperatura de $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ - Coordenadas de cor $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ , Chroma ( $c^*$ ) e ângulo Hue ( $H^*$ ).....	128
APÊNDICE M	Análise de variância dos efeitos dos processos e das formulações nas amostras armazenadas em solução-tampão pH 4,0 (sistema modelo) na presença e ausência de luz, a $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ - Coordenadas de cor $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ , Chroma ( $c^*$ ) e ângulo Hue ( $H^*$ ).....	129
APÊNDICE N	Análise de regressão das amostras pelo processo de atomização e liofilização, com as formulações (U-GC, U-GCA e U-GA) em solução-tampão (sistema modelo) armazenadas na presença de luz por 40 dias a temperatura de $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ - Coordenadas de cor $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ , Chroma ( $c^*$ ) e ângulo Hue ( $H^*$ ).....	130
APÊNDICE O	Análise de regressão das amostras pelo processo de atomização e liofilização, com as formulações (U-GC, U-GCA e U-GA) em solução-tampão (sistema modelo) armazenadas na ausência de luz por 40 dias a temperatura de $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ - Coordenadas de cor $L^*$ , $a^*$ , Chroma ( $c^*$ ) e ângulo Hue ( $H^*$ ).....	131

## SUMÁRIO

	Pág
<b>RESUMO</b>	
<b>ABSTRACT</b>	
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	
<b>LISTA DE TABELAS</b>	
<b>LISTA DE APÊNDICES</b>	
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>22</b>
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>24</b>
<b>2.1 Corantes .....</b>	<b>24</b>
<b>2.2 Produção .....</b>	<b>25</b>
<b>2.3 Corante Natural de Urucum.....</b>	<b>26</b>
<b>2.4 Técnica de microencapsulação.....</b>	<b>32</b>
<b>2.5 Método de microencapsulação.....</b>	<b>34</b>
<b>2.5.1 Atomização.....</b>	<b>35</b>
<b>2.5.2 Liofilização.....</b>	<b>37</b>
<b>2.6. Material de parede.....</b>	<b>38</b>
<b>2.6.1 Goma arábica.....</b>	<b>40</b>
<b>2.6.2 Goma do cajueiro.....</b>	<b>43</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>47</b>
<b>3.1 Material.....</b>	<b>47</b>
<b>3.2 Métodos .....</b>	<b>47</b>
<b>3.2.1 Purificação da goma do cajueiro.....</b>	<b>47</b>
<b>3.2.2 Determinação do teor de bixina no corante.....</b>	<b>48</b>
<b>3.2.3 Ensaios preliminares.....</b>	<b>48</b>
<b>3.2.4 Obtenção das microcápsulas.....</b>	<b>48</b>
<b>3.2.4.1 Atomização e Liofilização.....</b>	<b>51</b>

<b>3.2.5 Caracterização Físico-Química das Suspensões.....</b>	<b>51</b>
<i>3.2.5.1 Determinação do pH.....</i>	<i>51</i>
<i>3.2.5.2 Determinação da viscosidade.....</i>	<i>52</i>
<i>3.2.5.3 Análise colorimétrica .....</i>	<i>52</i>
<b>3.2.6 Caracterização das microcápsulas.....</b>	<b>53</b>
<i>3.2.6.1 Morfologia e tamanho das microcápsulas.....</i>	<i>53</i>
<i>3.2.6.2 Solubilidade em água.....</i>	<i>53</i>
<i>3.2.6.3 Eficiência da Microencapsulação.....</i>	<i>53</i>
<b>3.2.7 Teste de Estabilidade.....</b>	<b>54</b>
<i>3.2.7.1 Estabilidade das microcápsulas, na ausência e presença de luz através de parâmetros colorimétricos.....</i>	<i>54</i>
<i>3.2.7.2 Estabilidade das microcápsulas através da determinação do teor de bixina do corante natural de urucum (total e superficial) na presença e ausência de luz...</i>	<i>54</i>
<i>3.2.7.2.1 Quantificação do teor de bixina total do corante natural de urucum....</i>	<i>54</i>
<i>3.2.7.2.2 Quantificação do teor de bixina superficial do corante natural de urucum .</i>	<i>55</i>
<i>3.2.7.2 Estabilidade das microcápsulas em solução-tampão (sistema modelo) na ausência e presença de luz, através de parâmetros colorimétricos.....</i>	<i>55</i>
<b>3.2.8 Análises estatísticas.....</b>	<b>56</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>57</b>
<b>4.1 Análises da matéria-prima.....</b>	<b>57</b>
<i>4.1.1 O teor de bixina no corante.....</i>	<i>57</i>
<i>4.1.2 Testes Preliminares.....</i>	<i>57</i>
<b>4.2 Caracterização físico-química das suspensões.....</b>	<b>58</b>
<i>4.2.1 Determinação do pH e parâmetros colorimétricos. ....</i>	<i>58</i>
<i>4.2.2 Determinação da viscosidade.....</i>	<i>59</i>
<b>4.3 Caracterização das microcápsulas.....</b>	<b>61</b>
<i>4.3.1 Morfologia e tamanho das microcápsulas.....</i>	<i>61</i>

<i>4.3.2 Solubilidade em água.....</i>	66
<i>4.3.3 Eficiência da Microencapsulação.....</i>	67
<b>4.4 Testes de Estabilidade.....</b>	69
<b>4.4.1. Estabilidade das microcápsulas na forma de pó, na ausência e presença de luz.....</b>	69
<i>4.4.1.1 Estabilidade das microcápsulas na presença de luz.....</i>	69
<i>4.4.1.2 Estabilidade das microcápsulas na ausência de luz.....</i>	77
<b>4.4.2 Determinação do teor de bixina do corante natural de urucum .....</b>	80
<i>4.4.2.1 Quantificação do teor de bixina total e superficial na presença de luz.....</i>	81
<i>4.3.2.2 Quantificação do teor de bixina total e superficial na ausência de luz.....</i>	86
<b>4.3.2 Estabilidade das microcápsulas em solução-tampão (sistema modelo) na ausência e presença de luz.....</b>	91
<i>4.3.2.1 Estabilidade das microcápsulas em solução-tampão (sistema modelo) na presença de luz.....</i>	91
<i>4.3.2.2 Estabilidade das microcápsulas em solução-tampão (sistema modelo) na ausência de luz.....</i>	99
<b>CONCLUSÕES.....</b>	107
<b>REFERENCIAS.....</b>	108
<b>APÊNDICES.....</b>	118

## 1 INTRODUÇÃO

O emprego de aditivos químicos, como os corantes, é um dos mais polêmicos avanços da indústria de alimentos, já que seu uso em muitos alimentos justifica-se apenas por questões de hábitos alimentares (PRADO; GODOY, 2003).

A cor é um dos atributos que influencia de forma decisiva a preferência do consumidor quanto a determinado tipo de alimento. Geralmente, afeta o julgamento, sendo utilizada como forte indicador de qualidade. Portanto, o desenvolvimento de produtos de aparência atrativa é importante para a indústria de alimentos. No entanto a manutenção da cor original no produto processado ou armazenado é, muitas vezes, difícil pelas possibilidades de reações que os vários tipos de pigmentos naturais apresentam. Conseqüentemente tornou-se prática necessária, a adição de corantes artificiais, devido a vários fatores como maior estabilidade, maior disponibilidade, maior gama de tonalidade e obtenção mais econômica (BOBIO; BOBIO, 1992; ARAÚJO, 2004)

Nos últimos anos tem-se acompanhado uma verdadeira revolução nos hábitos da população, tendo como foco a busca por conduta saudáveis inclusive, na alimentação. Nesse contexto, os corantes artificiais aparecem como item de discussão por decorrência dos riscos toxicológicos. São cada vez mais comuns os casos de alergias e intoxicação causadas por essas substâncias, além de serem aditivos sem valor nutritivo, apenas com o único objetivo de conferir cor, ou seja, tornar o produto mais atrativo. Diante desses fatos, a busca por isolar, estudar e utilizar os corantes naturais como alternativas já vem sendo realizada.

O urucum é um dos principais corantes naturais utilizados mundialmente. Características raras, como a sua obtenção a partir de uma mesma matéria-prima e a estabilidade conferida por sua propriedade de se ligar a determinadas proteínas faz do urucum um dos principais corantes naturais utilizados na indústria de alimentos. Sua grande aplicação se deve ao conhecimento químico e sua forma de obtenção com baixo custo e qualidade.

A expansão do uso dos corantes naturais passa pelo desenvolvimento de situações que garantam sua estabilidade. Com os estudos, a microencapsulação vem se destacando, por demonstrar eficiência na conservação das características dos corantes. A técnica consiste no aprisionamento de determinada substância no seio de uma outra substância, sendo a primeira denominada núcleo e a segunda material de parede. Dentre as vantagens da microencapsulação, além da conservação do encapsulado, como já comentado, têm-se a rapidez na solubilização, não havendo necessidade de aquecimento, reduzindo tempo nas

etapas de produção, a facilidade de comercialização e de manuseio em situações diversas de uso, inclusive nas pesquisas, por apresentar na forma de pó.

Na prática da microencapsulação muitos materiais vêm sendo estudados para uso como agente encapsulante. Entre as inúmeras matrizes, as gomas aparecem, nesse contexto, como potenciais indicações, por suas favoráveis características químicas, sendo polissacarídeos atóxicos, de excelente solubilidade em água, com simples processos de isolamento e purificação. A goma arábica já é considerada um eficiente material de parede, no entanto, o seu elevado preço e problemas de disponibilidade têm motivado a procura por substitutos total ou parcial. Nesse contexto a goma do cajueiro vem se mostrando uma importante alternativa decorrente das suas favoráveis características, justificadas, inclusive, pela semelhança estrutural à goma arábica. Outro aspecto que favorece o uso da goma do cajueiro é a sua disponibilidade na região Nordeste, com destaque para o Ceará, o maior cultivador de cajueiro do Brasil, sendo o exsudado, do qual se isolar a goma, um material subutilizado. O seu aproveitamento, portanto, reflete ganho econômico, com geração de emprego e renda.

Considerando a escassez de trabalhos utilizando a goma do cajueiro como agente encapsulante, este trabalho teve como objetivo principal avaliar a eficiência dessa goma como material de parede, na microencapsulação do corante natural de urucum. Além disso, foram objetivos específicos a obtenção e purificação da goma do cajueiro, o encapsulamento do corante de urucum nas gomas do cajueiro e arábica isoladas e associadas e a comparação do desempenho da goma do cajueiro com a goma arábica e a mistura das duas gomas como material de parede do corante natural de urucum, considerando as técnicas de microencapsulação utilizadas, a liofilização e atomização. O estudo comparativo foi realizado através da avaliação da estabilidade das microcápsulas obtidas considerando os parâmetros colorimétricos L, a, b, Chroma e ângulo Hue e a quantificação dos teores total e superficial da bixina no corante de urucum encapsulado, bem como a eficiência da microencapsulação.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Corantes

Os órgãos dos sentidos do ser humano captam cerca de 90% de suas percepções pela visão, 9% pela audição e os 4% restantes por meio do olfato, do paladar e do tato. A percepção da cor não se refere apenas à habilidade do homem em distinguir a luz de diferentes comprimentos de onda, mas sim ao estímulo, que é recebido quando a energia radiante penetra nos olhos estimulando as retinas, logo o cérebro capta a mensagem: fornecer o resultado da cor. A faixa de comprimento de onda em que o olho é sensível é chamada de luz visível, a qual corresponde ao intervalo de 380 a 770nm (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010; CONSTANT; STRINGHETA; SANDI, 2002).

Todo esse processo de captação da cor é praticado rotineiramente quando aprecia e julga um alimento, cuja decisão final de escolha está fortemente relacionada com a aparência externa, onde a variável cor é significativamente considerada, pois embora esta característica sensorial seja subjetiva, é um dos atributos que influencia de forma decisiva a aceitabilidade do produto.

Os corantes são considerados aditivos alimentares, definidos como sendo toda substância que confere, intensifica ou restaura a cor de um alimento. Sendo um aditivo, os corantes devem apresentar as características indicadas na portaria SVS/MS 540/97 para tais substâncias, segundo as quais, aditivo é qualquer ingrediente adicionado intencionalmente aos alimentos com o objetivo de modificar suas características físicas, químicas, biológicas ou sensoriais, durante sua fabricação, processamento, preparação, tratamento, embalagem, acondicionamento, armazenagem, transporte ou manipulação, sem o propósito de nutrir (BRASIL, 2011).

A maioria dos alimentos industrializados originalmente, não apresenta cor. Em outros casos, a coloração natural pode ser alterada ou destruída durante o processamento do alimento ou armazenagem do produto (Oliveira *et al.*, 2009). Dessa forma a adição do corante, geralmente no final do processamento, tem como finalidade proporcionar ao alimento aspecto favorável aos olhos dos consumidores, compensando a perda de cor devida à luz, ar, excesso de temperatura, umidade, condições de armazenagem, bem como realçar cores naturalmente presentes nos alimentos.

O uso de corantes artificiais em alimentos é freqüente. A preferência pelo uso desse tipo de corantes deve-se às suas vantagens em relação aos naturais, pois estes são sensíveis a luz, ao calor, ao oxigênio e ação das bactérias. Outro aspecto em destaque é que os

corantes artificiais proporcionam cores intensas, além disso, apresentam uma alta estabilidade (luz, oxigênio, calor e pH), uniformidade na cor conferida, isenção de contaminação microbiológica e custo de produção relativamente baixo. Porém, vários estudos têm demonstrado que os corantes artificiais estão sempre na mira das investigações científicas, devido às reações adversas que alguns consumidores tem apresentado e, além disso, por possuírem um grande potencial carcinogênico e mutagênico, fazendo-se necessário um controle de sua utilização nos alimentos, principalmente aos destinados às crianças, pois não são raros relatos de reações alérgicas e déficit de atenção em crianças com hiperatividade provocadas pelos corantes artificiais (UFRGS, 2010; OLIVEIRA *et al.*, 2009).

Diante das sérias desvantagens dos corantes artificiais, as pesquisas para viabilizar o uso de corantes naturais vêm se intensificando, principalmente com substâncias que não provoquem danos à saúde (VOLP; RENHE; STRINGHETA, 2009). O direcionamento dessas pesquisas tem como base as exigências dos consumidores por alimentos que desempenham funções biológicas e fisiológicas protetoras à saúde humana.

Os corantes naturais são pigmentos extraídos de fontes naturais renováveis com características polares ou apolares que têm a finalidade de conferir, intensificar ou adornar a coloração dos produtos alimentícios. Os principais e mais comuns corantes naturais utilizados no Brasil são: urucum, cúrcuma, luteína, clorofila, páprica, caroteno natural, antocianinas, beterraba, entre outros, em que alguns desses apresentam solubilidade em óleo, proporcionam matizes suaves conferindo ao produto aspecto de cor natural, aumentando sua aceitação pelo consumidor (CHR. HANSEN, 2011).

## **2.2 Produção**

O Brasil é um dos principais produtores mundiais de urucum ou *Bixa orellana L.*, ao lado de países como Peru e Quênia. Há uma tendência para crescimento de demanda tanto no mercado nacional como internacional (APROVERDE, 2011).

No Brasil, segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) em 2009 o estado de Minas Gerais apresentou a maior participação da produção de sementes de urucum, ficando da seguinte forma a distribuição por região do estado: Norte de Minas (37,54%), Região Central (28,79%), Jequitinhonha/Mucuri (19,83%), Rio Doce (12,56%) e Triângulo (1,27%). Sabinópolis, município do Rio Doce, liderou a produção de urucum no estado, com uma safra de 175 toneladas em 35 hectares plantados. A produtividade média, de 5 toneladas por hectare, é a mais alta de Minas (AGROLINK, 2010).

Minas Gerais colhe anualmente 1,3 tonelada de urucum por hectare, em média.

Este rendimento é consequência do aumento da produção no estado mineiro, que alcança 1,4 mil toneladas por ano, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), com base em levantamento realizado em 2009. O volume de urucum registrado naquele ano, 12,50% maior que o da safra anterior, equivale a 11,6% da produção nacional, sendo equivalente a uma expansão de 3,60% em relação à safra anterior (AGROLINK, 2010).

A região denominada Cati-regional-regional dracena, em Minas Gerais, a qual abrange 16 municípios, apresentou destaque em 2009, pelas duas mil toneladas de urucum produzidas. Tal desempenho foi atribuído ao melhoramento genético das sementes (APROVERDE, 2010).

O estado do Ceará também cultiva o urucum, entretanto nos últimos anos registrou queda. Para revitalização da cultura, o governo do Estado em parceria com as prefeituras e o SEBRAE desenvolveram um projeto que dá apoio e orientação aos pequenos agricultores (GLOBO RURAL, 2010).

Em virtude disso hoje, o urucum é uma cultura perene como o café, que não precisa ser semeada após um ciclo produtivo. Outro aspecto a considerar é que, o urucum deixou de ser apenas um pigmento utilizado por diversas tribos indígenas, para ser um componente do agronegócio do país, devido o aumento da população e a procura por produtos naturais sem aditivos.

### **2.3 Corante Natural de Urucum.**

O urucuzeiro é uma planta originária da América do Sul, mais especificamente da região amazônica, podendo ser também encontrado em outras regiões do mundo como a Índia e a África. Seu nome popular tem origem na palavra tupi "uru-ku", que significa "vermelho". Pertence à família Bixaceae e responde pelo nome botânico de *Bixa orellana* L., tendo como principal produto a semente, que apresenta um pericarpo rico em bixina, o corante que pertence ao grupo dos carotenóides, de grande interesse no mercado (CORLETT, 2004; SILVA; STRINGHETA, 2005).

A planta urucuzeira pode ser cultivada em várias regiões do Brasil, mas não tolera temperaturas baixas nem tampouco geadas, devendo a temperatura ser em torno de 22°C e 27°C. Além disso, ela prefere um clima com abundância de chuvas e com boa distribuição mensal dessas chuvas. No entanto é uma planta rústica que suporta até três meses de estiagem, mas se recupera rapidamente nas primeiras precipitações. Com relação ao solo, prefere terras férteis e com relativa umidade (Poltronieri, 2010). Essa planta pode atingir de 3 a 6 metros de

altura, dependendo das condições ecológicas e da sua idade. Possui folhas cordiformes, pontuada e dentadas, seus frutos são ovóides, tipo cápsula, dependendo da variedade e, apresentam um denso revestimento de espinhos flexíveis e inofensivos de até 0,5 cm de comprimento. As cápsulas são chamadas de "cachopas", variando de 360 a 4.900 por planta, as quais comportam em seu interior uma média de 54 sementes, envoltas por uns arilos vermelhos que lhes dá a cor característica (POLTRONIERI, 2010; ROHDE; SILVEIRA; VARGAS, 2006).

O corante do urucum é extraído a partir da polpa da semente da *Bixa orellana* L. (Bixaceae), constituída de fina camada resinosa, possui coloração vermelho-alaranjado e corresponde, aproximadamente, a 4% do grão integral (ROHDE; SILVEIRA; VARGAS, 2006).

O maior interesse pelo corante de urucum surgiu, principalmente, na área alimentícia, por causa das exigências do mercado consumidor em substituir os corantes artificiais pelos naturais (Corlett, 2004). Sua grande utilização nos setores industriais se deve ao seu baixo custo de produção e sua baixa toxicidade (Agner *et al.*, 2004) mas, para que se torne um corante competitivo no mercado nacional e internacional é necessário aplicar processos tecnológicos na sua industrialização.

A comercialização do corante de urucum na forma *in natura* (semente de urucum), principalmente por exportação, não é aconselhável, pois o tempo decorrido no processo de exportação pode acelerar a sua degradação. Por outro lado, processamento na forma de pó, promove estabilidade ao corante, decorrente da ausência de umidade, além de apresentar inúmeras vantagens, tais como facilidade no manuseio, transporte, estocagem e versatilidade de produtos possíveis de se aplicar (SILVA, 2007).

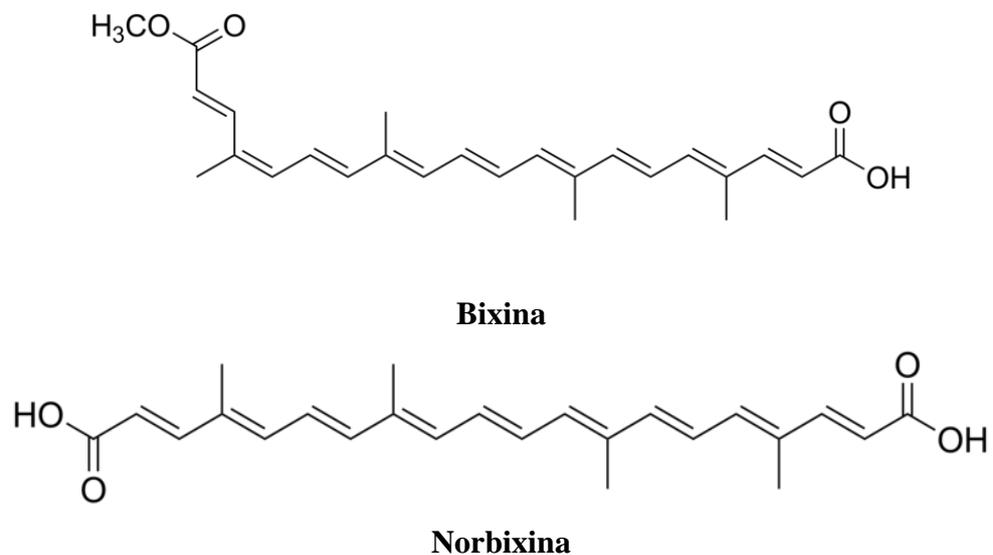
Figura1-Semente de urucum



Fonte: CARDIM, 2011.

O corante de urucum apresenta-se de duas formas: bixina lipossolúvel e a norbixina que é hidrossolúvel com uma coloração que varia do amarelo ao laranja, podendo ser empregado em vários produtos alimentícios. Apresenta maior estabilidade se comparado aos outros corantes naturais com coloração atrativa e além do mais, no aspecto tecnológico tem a capacidade de se aderir às proteínas (Rohde; Silveira; Vargas, 2006). As estruturas químicas da bixina e seu subproduto, a norbixina são apresentadas na Figura 2.

Figura 2- Estruturas químicas dos principais pigmentos do urucum.



No Brasil, o urucum vem sendo muito utilizado como corante em diversos produtos alimentícios na forma hidrossolúvel e lipossolúvel. O extrato lipossolúvel do urucum foi um dos primeiros corantes a ser usado em margarina e manteiga. Já o corante hidrossolúvel tem sido usado, tradicionalmente em queijos, como o queijo prato, sendo também aplicado em produtos cárneos como salsichas, peixes defumados e, quando na forma de pó, aplicado em bebidas instantâneas e misturas secas (CONSTANT; STRINGHETA; SANDI, 2002).

Os compostos do urucum sofrem grande interferência das condições de processo, estando susceptíveis à decomposição que pode ser provocada pelo calor, luz e oxidação, como também por determinados solventes. Isto se deve às ligações conjugadas presentes nos grupamentos cromóforos das moléculas desses compostos, as quais conferem a coloração particular desses pigmentos, como também a sua instabilidade química (Oliveira, 2005). Portanto, em processos de secagem, deve-se ter cuidado com as altas temperaturas aplicadas,

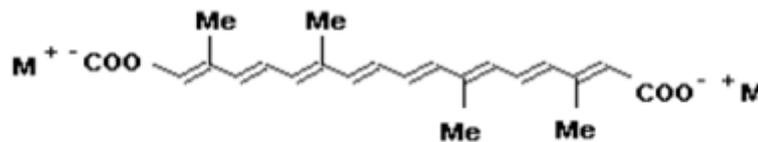
pois podem provocar reações de oxidação e isomerização, levando à degradação, caracterizada pela cor amarela em varios produtos (Alves *et al.*, 2008). Uma alternativa para amenizar esta decomposição seria a utilização do ácido ascórbico e de outros antioxidantes, aumentando sua estabilidade (OLIVEIRA, 2005; ARAUJO, 2004).

O pigmento do urucum é extraído da camada externa das sementes *Bixa orellana* L., consistindo basicamente de *cis*-bixina, que representa mais de 80% dos carotenóides presentes na semente de urucum. Além do isômero *cis*, também está presente a forma *trans*, sendo mais estável que a *cis*. Por aquecimento, a forma *cis* pode ser convertida na forma *trans*, mais estável. Da bixina são obtidos os demais pigmentos do urucum, a norbixina (lipossolúvel), o sal da norbixina (hidrossolúvel) e os produtos de degradação térmica (lipossolúveis e de coloração amarela mais estável) (SILVA; STRINGHETA, 2005; CONSTANT; STRINGHETA; SANDI, 2002).

Quando a bixina é submetida à hidrólise em meio alcalino, perde uma molécula de metanal e produz a norbixina, pigmento de coloração vermelho intenso (Oliveira, 2005). A eficiência da reação de hidrólise da bixina para formar a norbixina é dependente da concentração do solvente alcalino utilizado e da temperatura empregada no processo (SILVA; NACHTIGALL; STRINGHETA, 2009).

Deve-se ressaltar que o pigmento hidrossolúvel do urucum é o sal da norbixina, o qual pode ser empregado em produtos aquosos, nos quais pode ser convertido em norbixina através de precipitação ácida, sendo, nesta forma, lipossolúvel. A Figura 3 mostra a estrutura química da forma salina da norbixina (CARVALHO, 1992).

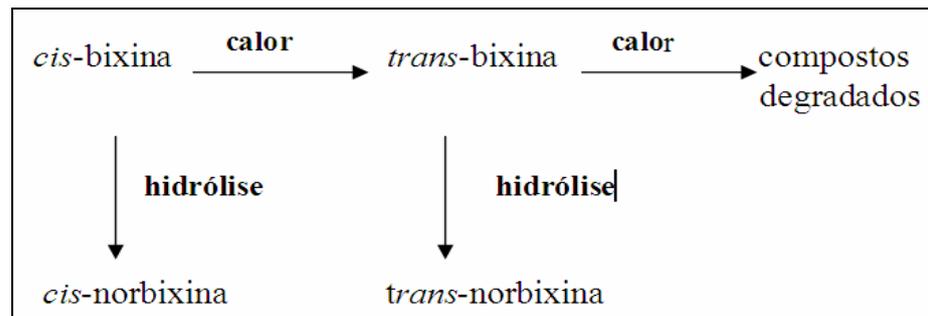
Figura 3- Estrutura química da forma salina da norbixina.



A bixina e norbixina são uma particularidade dentre os carotenóides devido às suas moléculas conterem dois grupamentos fortemente polares, mas diferirem entre si em solubilidade, formando a base dos corantes de urucum lipossolúvel e hidrossolúvel, respectivamente (SILVA, 2007; DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

A maioria dos carotenóides na natureza possui configuração *trans*. A bixina é uma exceção, sendo um carotenóide encontrado naturalmente na forma *cis*, também devido a sua molécula apresentar dois grupos carboxílicos, sendo um deles éster metílico, por isso que a molécula tem uma certa lipossolubilidade (Silva, 2007). A figura 4 mostra a interconversão entre os pigmentos de urucum.

Figura 4- Inter-relação entre os diferentes pigmentos de urucum



Fonte: HENRY, 1996

O corante de urucum corresponde a cerca de 4,5% do peso total da semente e está localizado na parte periférica, através de um óleo de resina (VERISSIMO, 2003).

Em escala comercial existem três métodos básicos de extração do corante do urucum que são: 1) extração alcalina, que resulta na conversão do carotenóide na forma de ester molecular lipossolúvel em hidrossolúvel, comumente conhecida como norbixina; 2) extração com óleo, que remove bixina e pequenas quantidades de outros materiais coloridos; 3) extração com solvente, que obtém abixina em uma condição de maior pureza (PRENTICE-HERNANDEZ; RUSIG; CARVALHO, 1992).

No Brasil, os processos em uso destinados ao processamento de extração do corante da semente de urucum baseiam-se na extração mecânica ou empregando solventes como óleos vegetais, para a produção de extratos lipossolúveis, solução alcalina, para o extrato hidrossolúvel ou ainda os solventes orgânicos como acetona, etanol, hexano, propilenoglicol ou clorofórmio (OLIVEIRA, 2005).

Quando se utilizam óleos vegetais o pigmento é obtido pela abrasão do pericarpo submerso no óleo, aquecido a 70°C. Quando extraído com solvente orgânico, como acetona e metanol, podem-se obter produtos com concentrações elevadas de pigmentos, alcançando um teor de bixina entre 3,5 a 5,2% (Araujo, 2004). Alguns dos extratos obtidos com estes solventes são normalmente processados na forma de pasta ou em pó, após a eliminação do solvente. Em todos os casos trata-se de produto onde a bixina encontra-se misturada a outros componentes extraídos da semente, resultando em um produto de baixo valor agregado

(Oliveira, 2005). Porém, no Brasil, em escala industrial, utiliza-se etanol como solvente orgânico para a extração do corante de urucum, devido ao seu baixo custo e sua facilidade de obtenção, além de suas características intrínsecas como baixa toxicidade, baixo ponto de ebulição e propriedades bactericidas.

Uma tecnologia de extração mais limpa, em que não é necessário eliminar resíduos da bixina após sua extração, em cuja metodologia há o emprego de um gás pressurizado como solvente de extração, no caso, o dióxido de carbono, foi desenvolvida por Sensato, 2007. Nesta técnica as sementes de urucum não são submetidas há nenhum pré-tratamento, trabalha-se à temperatura moderada, obtendo assim um extrato com elevada pureza e alto rendimento de extração. Sua grande desvantagem é o fato de ser ainda, uma tecnologia de alto custo (SILVA, 2007).

As preparações de urucum estão disponíveis comercialmente nas formas lipossolúvel e hidrossolúvel, e são comercializadas como suspensões ou emulsões encapsuladas ou em pó, onde predominam os pigmentos de bixina de coloração variando do vermelho a castanho avermelhado e a norbixina de coloração castanho-avermelhado a castanho (Satyanarayana; Prabhakara; Rao, 2003). Além de ser utilizado na forma de pó ou emulsões encapsuladas, o corante de urucum também é usado na forma de óleo, o qual é empregado como revestimento das laranjas, para conferir-lhe melhor apresentação e conservação (VERÍSSIMO, 2003).

Nos últimos anos os corantes de urucum vêm sendo aplicados às massas alimentícias, produtos extrusados a base de cereais, produtos de salsicharias e de confeitaria, margarinas, carnes e produtos cárneos, molhos e condimentos, bebidas, temperos, entre outros (SATYANARAYANA; PRABHAKARA; RAO, 2003).

Os carotenóides de urucum têm uso permitido em 10 categorias de produtos industrializados, que abrangem gelados comestíveis, balas e similares, massas alimentícias, biscoitos e produtos de panificação, cereais e/ou produtos à base de cereais, carnes, sopas, molhos e condimentos entre outros (Anvisa, 2010). No entanto, sua maior utilização está na culinária doméstica, na forma de condimento, popularmente conhecido como colorífico ou “colorau”, principalmente na região Nordeste (BARBOSA, 2009).

## 2.4 Técnica de microencapsulação

A necessidade de conservação dos pigmentos tem incentivado o desenvolvimento de novas pesquisas neste setor, sendo o encapsulamento e adição de antioxidantes às formas consideradas mais importantes (VALDUGA *et al.*, 2008).

A encapsulação foi primeiramente empregada na área farmacêutica, como uma técnica denominada “pan coating” para obtenção de partículas maiores que 600 nm. Posteriormente aromas foram encapsulados em goma arábica, porém a obtenção de um produto bem sucedido ocorreu somente na década de 50, quando cápsulas contendo um agente corante foram impregnadas em papel para a substituição do papel carbono. O sucesso do produto desenvolvido incentivou pesquisas na área e gerou grande número de aplicações para as microcápsulas (SANTOS; FERREIRA; GROSSO, 2000)

De acordo com Gharsallaoui *et al.*, (2007) e Dib Taxi *et al.*, (2003) a microencapsulação em alimentos pode ser definida como sendo um processo no qual pequenas partículas ou gotículas são cercadas por um revestimento comestível, com uma camada fina, ou incorporado em uma matriz homogênea ou heterogênea, obtendo-se pequenas cápsulas com muitas propriedades úteis, as quais pode oferecer uma barreira física entre o núcleo, substância encapsulada e outros componentes do produto. Na prática, núcleo pode ser um material cristalino, uma partícula adsorvente irregular, uma emulsão, uma suspensão de sólidos ou uma suspensão de microcapsulas menores.

A finalidade básica da microencapsulação na área alimentícia é proteger os ingredientes encapsulados, como vitaminas, pigmentos e compostos bioativos contra oxidação química, dos fatores do ambiente como temperatura, luz, pH e outros. A encapsulação também pode ser feita para atender diversos outros objetivos como: controlar a liberação do material que se encontra no núcleo; retardar alterações que podem resultar em perda de aroma, alteração de cor ou perda do valor nutricional; separar componentes reativos ou incompatíveis; evitar reações prematuras de um substrato e mascarar compostos de sabor indesejável. A microencapsulação de óleos essenciais tem o objetivo de retardar a evaporação dos núcleos voláteis (BARROS; STRINGHETA, 2006; CLARK, 2002; DEYPERE *et al.*, 2003).

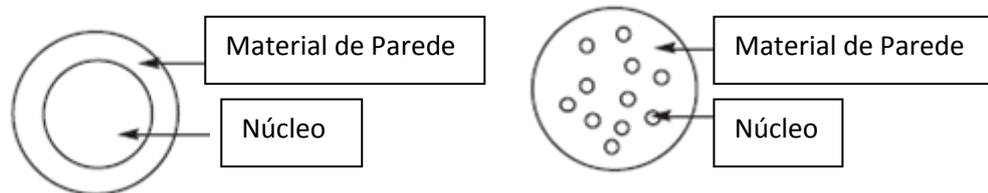
Vários são os fatores das microcápsulas que podem ser alterados para adequá-las a aplicações específicas, podendo-se incluir os ingredientes da composição, mecanismo de liberação, tamanho de partícula, a forma física final e os custos. Portanto, antes de considerar

as propriedades desejadas de produtos encapsulados, deve-se definir o objetivo do encapsulamento (DESAI; PARK, 2005).

Segundo Rodrigues (2004), a obtenção de microcápsulas envolve estudos do mecanismo de liberação do recheio ou núcleo, de sua susceptibilidade à decomposição, o conhecimento da distribuição do tamanho das partículas e das suas propriedades físico-químicas. O conhecimento desses fatores indicará a viabilidade de ação, onde se deseja aplicar as microcápsulas produzidas.

O tamanho das microcápsulas pode variar de alguns poucos nanômetros até vários micrômetros; a forma também é bastante variável em função do método e do agente encapsulante utilizados para prepará-las (Favaro-Trindade; Pinho; Rocha, 2008). Várias morfologias podem ser produzidas no encapsulamento, mas as duas comumente observadas são apresentadas na Figura 5: uma é a capsula mononuclear, que tem um único núcleo envolto por uma concha e a outra com muitos núcleos embebidos por uma única matriz, é denominado de agregados (FANG; BHANDARI, 2010).

Figura 5- Formas principais de encapsulamento: cápsulas mononucleares (à esquerda) e agregados (à direita).



Fonte: FANG e BHANDARI, 2010

Em relação à estrutura física, as micropartículas podem ser classificadas como microcápsulas ou microesferas. As microcápsulas consistem em micropartículas onde o núcleo está envolvido por uma camada formando um sistema do tipo reservatório, já nas microesferas, o núcleo se encontra envolvido por ser um sistema matricial, o qual é constituído por polímero que forma uma rede tridimensional onde o material a ser encapsulado pode estar adsorvido, incorporado ou ligado covalentemente à matriz polimérica (JUNIOR, 2005).

Vale a pena ressaltar que o desenvolvimento de produtos contendo ingredientes ativos é geralmente mais desafiador na indústria de alimentos que nas indústrias, farmacêuticas e cosméticas (Ubbink; Kruger, 2006), pois sabe-se que a qualidade sensorial

não deve ser comprometida pela adição de ingredientes encapsulados, devendo-se também considerar que tais alimentos serão ingeridos por via oral, devendo os ingredientes encapsulados resistirem às condições do trato gastrointestinal. Outro ponto importante é o custo adicional que o produto terá com a adição de um ingrediente microencapsulado (FAVARO-TRINDADE; PINHO; ROCHA, 2008).

## 2.5 Método de microencapsulação

A escolha do método de encapsulação para uma aplicação específica depende de uma série de fatores como: tamanho de partículas requerido, propriedades físicas e químicas do núcleo e do material de parede, aplicação do produto final, mecanismos desejados de liberação, escala de produção e custo (AZEREDO, 2005).

Vários são os métodos empregados para formar as microcápsulas, os quais podem ser divididos em (KANAKDANDE; BHOSALE; SINGHAL, 2007):

- **Métodos físicos:** *spray drying* (tamanho médio de partículas 5-500  $\mu\text{m}$ ), pulverização em banho térmico, leito fluidizado, extrusão, centrífuga com múltiplos orifícios, co-cristalização, liofilização;
- **Métodos químicos:** inclusão molecular, polimerização interfacial;
- **Métodos físico-químicos:** coacervação, separação por fase orgânica, pulverização em agente formador de reticulação, envolvimento lipossômico.

Segundo Barbosa; Borsarelli; Mercadante (2005) a técnica de microencapsulação mais disponível e mais usada comumente é a atomização (*Spray drier*), sendo uma técnica bem conhecida na indústria de alimentos, relativamente barata, flexível e contínua, além de possibilitar trabalhar com materiais termolábeis e formar microcápsulas de pequenos tamanhos (geralmente menores que 100  $\mu\text{m}$ ), o que torna o produto altamente solúvel.

Em geral, três objetivos são envolvidos na encapsulação de agentes bioativos, os quais são: a formação da parede em torno do material a ser isolado, garantir que não ocorra vazamento indesejável e assegurar que os materiais indesejados sejam mantidos fora da microcápsula (MOZAFARI *et al.*, 2008).

### 2.5.1 Atomização

O primeiro uso do método de secagem por spray-dried na microencapsulação na indústria de alimentos foi em 1950, com intuito de fornecer óleos essenciais protegidos contra degradação e oxidação, bem como convertê-los da forma líquida para a de pó (Gouin, 2004). O seu uso continua até hoje, pois tem sido considerado como uma solução para problemas de secagem convencional, por ser um processo eficiente e econômico, como também por possibilitar o emprego de uma ampla variedade de agentes encapsulantes, com produto final apresentando boa retenção e estabilidade dos compostos voláteis e não voláteis.

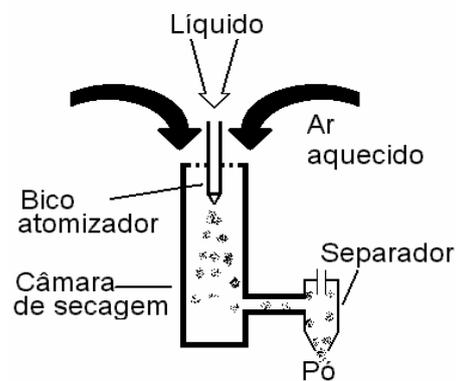
Na técnica de spray-dried, geralmente, o material utilizado para ser encapsulado deve ser hidrofóbico, o qual é emulsificado em uma solução aquosa ou dispersão do material encapsulante, e a emulsão óleo em água resultante bombeada através de um atomizador para uma câmara a alta temperatura. As cápsulas produzidas pela atomização são geralmente do tipo matricial, com o núcleo distribuído na forma de micropartículas na matriz seca do material encapsulante (AZEREDO, 2005).

A principal vantagem da encapsulação pela atomização é a possibilidade de trabalhar com materiais termolábeis, embora alguns compostos de aroma possam ser perdidos e, outra vantagem é o pequeno tamanho das partículas (geralmente menores que 100  $\mu\text{m}$ ), o que torna o produto altamente solúvel. Entretanto, são apontadas desvantagens na utilização do spray-dried, a princípio, por ser considerada uma operação de desperdício de energia, pois, com os equipamentos atuais, é impossível utilizar todo o calor que passa pela câmara de secagem. Outra desvantagem é o fato de tornar o material encapsulado mais suscetível à oxidação, devido ao pequeno tamanho das partículas, além de poder gerar problemas de separação em misturas secas (Gharsallaoui *et al.*, 2007; Azeredo, 2005). Uma outra limitação ao uso da tecnologia de spray-dried é o número limitado de materiais de parede disponível. Como quase todos os processos na indústria de alimentos são realizados em meio aquoso, as formulações de alimento e o material de parede devem ser solúveis em água em um nível aceitável (DESAI; PARK, 2005).

Segundo Oetterer, Regitano-d'Arce e Spoto (2006) a secagem por atomização é um processo contínuo em que líquido diluído é transformado em produto seco, caracterizando-se pelo tempo de secagem relativamente curto, sendo que o material obtido deve apresentar o máximo de características do produto inicial e estar protegido das condições adversas do meio externo, por ser incorporado ao produto seco, materiais de parede (MATA; MEDEIROS; DUARTE, 2005).

Segundo Rosa, Tsukada e Freitas (2010) o conjunto que compõe um equipamento do tipo “spray drier” padrão é constituído de: 1) Sistema de atomização do material; 2) Sistema de aquecimento e controle de temperatura do ar de secagem; 3) Sistema de bombeamento e controle de vazão da alimentação do material a ser seco; 4) Sistema de alimentação de ar para secagem; 5) Câmara de secagem e 6) Sistema de separação ar - pó seco. A Figura 6 mostra em diagrama esquemático de equipamento spary- drier.

Figura 6- Diagrama esquemático de “spray dryer”



Fonte: ROSA; TSUKADA;FREITAS, 2010.

No processo de atomização, o material a ser encapsulado (núcleo) é misturado a uma solução do composto que constitui o material encapsulante, formando uma emulsão que é bombeada através de um bico atomizador na forma de gotículas (*spray*), para um câmara de secagem, por onde passa o fluxo de ar quente. Em contato com ar aquecido dentro do secador, ocorre a evaporação rápida do líquido (água) da solução do agente encapsulante com a formação da membrana ao redor das gotas do material (núcleo), transformando as gotículas em partículas (pó) (Suave *et al.*, 2006). Com isso o tempo de exposição do material ao calor é rápido e a temperatura do núcleo geralmente não ultrapassa 100°C, contribuindo assim para a redução de alterações indesejáveis (MOREIRA, 2007).

Muitos estudos têm relatado a influência das condições de secagem do spray-dried nas propriedades e na qualidade final das microcápsulas obtidas durante o processo. Ersus e Yurdagel (2007) avaliaram o efeito da temperatura do ar de entrada (160 a 200°C) e a estabilidade das microcápsulas de cenoura preta, utilizando como material de parede a maltodextrina e, constataram que a secagem, com uma entrada de ar com a temperatura > 180°C causou mais perdas de antocianinas.

Santos, Favaro-Trindade e Grosso (2005) sugeriram condições de operação ideais do atomizador, para produção de microcápsulas de oleoresina de páprica, a saber: diâmetro do bico atomizador de 1 mm, pressão do ar de 5Kgf/cm, vazão de 15 mL/min e temperaturas de entrada e saída de 150 e 88°C, respectivamente. Nessas condições, produziram microcápsulas de boa qualidade, o que pode representar uma alternativa viável para proteger os carotenóides presentes no pigmento contra os fatores que provocam sua oxidação e, conseqüentemente, a perda da cor vermelha.

Shu *et al.*, (2006) prepararam microcápsulas de licopeno por spray-drier e observaram que as condições ideais de trabalho do atomizador foram temperatura de entrada 190°C, temperatura de saída 55°C e pressão de homogeneização 40 MPa, em que o licopeno microencapsulado manteve-se estável durante o período de armazenamento.

### **2.5.2 Liofilização**

A liofilização é uma técnica de secagem por refrigeração, na qual a retirada de umidade dos produtos é feita por sublimação a partir dos produtos, previamente congelados (Costa, 2007). Os liofilizadores, em geral, mantêm os alimentos congelados a uma temperatura de até -40°C e, em seguida, com o aumento gradativo da temperatura, a água congelada é retirada sob a forma de vapor. A liofilização ocorre em três estágios: congelamento do alimento em um equipamento de congelamento convencional, remoção da água durante a secagem e secagem do alimento (FELLOWS, 2006).

A vantagem da utilização da liofilização na secagem é a manutenção das características nutritivas e sensoriais do produto final, onde para a secagem de um pigmento, tem-se a manutenção da sua cor e seu sabor natural (Ordoñez, 2005). No entanto, trata-se de uma operação mais lenta, com custo muito alto, já que o congelamento e a produção de vácuo constituem custos adicionais no processo de secagem. Portanto, o uso da liofilização na indústria de alimentos está restrito aos produtos de alto valor agregado, como café, chás e infusões, ingredientes para comida pronta como legumes, macarrão, carne, pescado, além de várias ervas aromáticas (RATTI, 2001).

O produto final liofilizado apresenta uma estrutura uniforme e uma porosidade muito fina o que permite uma reidratação rápida, embora o torne mais susceptível á ação da umidade e oxigênio (COSTA, 2007).

MukaI-Correa *et al.*,(2005) constataram a considerável reidratação de microcápsulas secas por liofilização após contato com água e mudança parcial de sua

estrutura. Segundo os autores estas características funcionais indicam que as microcápsulas elaboradas podem se prestar ao desenvolvimento de microdietas para substituir ou complementar, em parte, o alimento vivo.

Um estudo realizado com bactérias probióticas, utilizando a técnica de liofilização para microencapsulação, demonstrou a eficiência dessa técnica para gerar microcápsulas secas com dimensões definidas contendo bactérias probióticas, *L. paracasei* (Semyonov *et al.*, 2010). Avaliando a influência da pressão na eficiência do processo, em estudo de microencapsulação do limoneno, foi observado que pressões acima de 100 mPa utilizadas no processo, pode provocar degradação da estrutura do polímero, material de parede, resultando na coalescência de gotas e emulsões com partículas de tamanhos menores, que pode ter levado à redução da retenção do limoneno (KAUSHIK; ROOS, 2007).

No Brasil, há indústrias que utilizam o processo de liofilização, no entanto, sua produção é quase totalmente voltada para exportação, por ser um processo caro, decorrente da maquinaria específica, de alto valor e dispendiosa manutenção. Porém, com a crescente mudança de hábitos alimentares, as pesquisas na área de alimentos devem atentar para as novas necessidades impostas pela sociedade, ou seja, novos procedimentos industriais precisam ser desenvolvidos. Assim sendo, espera-se que a liofilização desempenhe um papel cada vez mais importante para a conservação de alimentos (BORGOGNONI, 2005).

## **2.6 Material de parede**

A composição do material de parede é determinante para as características das microcápsulas. O material encapsulante é selecionado em função das propriedades físicas e químicas do agente ativo, da aplicação pretendida e do método utilizado para formar as micropartículas (SUAVE *et al.*, 2006).

Segundo Santos, Ferreira e Grosso (2000) o encapsulante ideal deve apresentar as seguintes características: ser de fácil manipulação durante o processo; possuir baixa higroscopicidade, para facilitar a manipulação e evitar aglomeração; não ser reativo com o material a ser encapsulado; ter capacidade de selar e segurar o material ativo dentro da estrutura da cápsula; boas propriedades reológicas em concentração elevada e fácil habilidade de se trabalhar durante o encapsulamento; capacidade de dispersar ou emulsificar o material ativo estabilizando a emulsão produzida; liberar completamente o solvente ou outros materiais utilizados durante o processo de encapsulação; proporcionar máxima proteção ao material ativo contra condições adversas, tais como luz, pH, oxigênio e ingredientes reativos;

ser solúvel em solventes comumente usados na indústria de alimentos (por exemplo, água e etanol); possuir as propriedades desejadas de liberação do material ativo; não apresentar sabor desagradável no caso de consumo oral e ser econômico.

Somando a essas características, como já comentadas, o material de parede deve ser compatível com a técnica de secagem a ser utilizada na obtenção das microcápsulas, como por exemplo, na técnica de atomização, frequentemente utilizam-se gomas, amidos modificados e hidrolisados, xarope de milho e sacarose, por englobarem boa parte das propriedades desejáveis para um material de parede e se adequarem perfeitamente a essa técnica (BARBOSA, 2009).

Segundo Suave *et al.*, (2006) os materiais mais utilizados como encapsulantes incluem: Carboidratos: amido, dextrinas, açúcar, xarope de milho, celuloses; Gomas: goma arábica, alginato de sódio, carragena; Lipídeos: cera, parafina, triestearina, ácido esteárico, monoglicérides e diglicérides, óleos e gorduras hidrogenadas; Poliésteres naturais: poli(hidroxicanoatos), tais como poli(3-hidroxi butirato) P(3HB), poli(3- hidroxivalerato) P(3HV) e seus copolímeros; Polímeros sintéticos: poli(D, L-ácido láctico) (PDLA), poliacrilatos, copolímeros de polietileno-co- propileno, poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL); Proteínas: glúten, caseína, gelatina, albumina; Quitosana: fonte alternativa extraída da casca de crustáceos.

Os carboidratos são muito empregados como agentes encapsulantes de aromas devido a sua capacidade de absorver voláteis do ambiente ou retê-los fortemente durante o processo de secagem, além de sua diversidade e baixo custo (ASTOLFI-FILHO *et al.*,2005; AZEREDO, 2005).

Uma boa escolha como agente encapsulante é a gelatina, por suas propriedades de emulsificação, formação de película, solubilidade em água, comestibilidade, biodegradação e etc (SHU *et al.*,2006).

As gomas naturais, provenientes dos exsudatos e extratos de plantas, nos últimos tempos, vêm sendo muito utilizadas como agente encapsulante de pigmentos, por ter a capacidade de protegê-los dos agentes externos como oxigênio, luz e calor, além de serem solúveis em água. Em relação ao mercado financeiro, vem tomando grande impulso pelas múltiplas possibilidades de industrialização (RODRIGUES, 2004).

A seleção do material de parede a ser utilizado para processos de encapsulação geralmente envolve procedimentos caros e demorados nas tentativas e erros, com base em vários critérios, entre os quais: eficiência de encapsulação, estabilidade durante a estocagem,

grau de proteção do núcleo e características microscópicas da superfície (PÉREZ-ALONSO, 2003)

### **2.6.1 Goma arábica**

A goma arábica é a goma natural mais antiga e comercialmente a mais importante para microencapsulação. O seu uso data de antes de Cristo no Antigo Egito, como adesivo durante a mumificação e na composição das tintas dos hieróglifos (VERBEKEN; DIERCKX; DEWETTINCK, 2003).

A goma arábica ou goma acácia é um produto obtido da dessecação espontânea do exsudato dos troncos e dos ramos da *Acácia senegal (Linne)* (Gabas; Cavalcanti, 2003). É um polissacarídeo ácido de estrutura ramificada, cuja a cadeia principal é formada por unidades de D-galactopiranosose unidas por ligações glicosídicas  $\beta$ -D-(1 $\rightarrow$ 3). A esta cadeia principal, através de ligações  $\beta$ (1 $\rightarrow$ 6), estão ligadas as cadeias laterais com diferentes estruturas químicas, formadas de D-galactopiranosose, L-ramnose, L-arabinofuranose e ácido glucorônico (Bobio; Bobio, 1992). Possui, em base seca, de 1% a 2% de diferentes espécies de proteínas, além disso, pode apresentar substâncias associadas, como polifenóis e minerais (magnésio, potássio, cálcio, sódio) em cerca de 3% a 4%. Embora tenha um alto peso molecular, apresenta um comportamento reológico newtoniano em meio aquoso (10% na formulação), sendo uma consequência da compactada e altamente ramificada estrutura da molécula (Food & Ingredients, 2011). Um fragmento da estrutura molecular da goma arábica, proposto por Thevenet (1988) é ilustrado na Figura 7.



Figura 8- Exsudato da goma arábica



Fonte: ZOIA, 2011

A goma arábica é amplamente utilizada devido a sua capacidade de emulsificação, formação de filme, sabor suave e as propriedades de encapsulamento. É usada em alimentos (doces, bolos, biscoitos, bebidas e produtos secos embalados), medicamentos (como uma transportadora em cápsulas e em suplementos de alto teor de fibra solúvel), produtos cosméticos (cremes e loções) e tintas litográficas (MOTLAGH *et al.*, 2006).

A goma arábica possui excelente solubilidade em água, propriedades tensoativas e produz soluções com baixa viscosidade em altas concentrações de sólidos. Estas suas características têm facilitado seu grande uso como matriz encapsulante para retenção e proteção química de óleos voláteis e aromas (Kaushik; Roos, 2007). Por outro lado, tem alto custo e problemas de disponibilidade, já que a *Acácia senegal* é produzida em regiões do Sudão, onde as plantações são sujeitas a variações climáticas imprevisíveis e a ação devastadora dos conflitos políticos, o que pode comprometer sua oferta. Assim, a busca por substitutos totais ou parciais para a goma arábica tem sido incentivada (MOREIRA, 2007).

A goma arábica é um agente encapsulante muito efetivo, por que protege a funcionalidade dos colóides, além de produzir emulsões estáveis com muitos óleos sobre uma ampla faixa de pH, a qual corresponde intervalo de 2 a 10. Constitui também filme visível na interface do petróleo, porém o mecanismo de emulsificação ainda não é entendido (KRISHNAN; BHOSALE; SINGHAL, 2005).

A goma arábica é compatível com várias gomas, amidos, carboidratos e proteínas, entretanto por ser um ingrediente caro e de oferta limitada, seu uso tem sido restrito para encapsulação (KRISHNAN; BHOSALE; SINGHAL, 2005).

Várias pesquisas apresentaram a goma arábica como o melhor material de parede para encapsulação de oleoresina de cardamomo, pimenta preta e canela, em relação à maltodextrina e amido modificado. Quando da interação das três substâncias, a melhor proporção obtida, foi a constituída de maior proporção de goma arábica, 4:1:1 (goma arábica: maltodextrina: amido modificado) (VAIDYA; BHOSALE; SINGHAL, 2006; SHAIKH, BHOSALE; SINGHAL, 2006; KRISHNAN; BHOSALE; SINGHAL, 2005).

A goma arábica também foi o agente encapsulante mais eficiente para proteger a oleoresina de páprica microencapsulada, apresentando uma boa funcionalidade e aceitação pelos provadores não- treinados (SANTOS; FÁVARO-TRINDADE; GROSSO, 2005).

Estudo realizado com a encapsulação de *flavors* constituídos de frações lipídicas e aromáticas com intuito de minimizar a oxidação lipídica e a perda de voláteis apresentou eficiência à goma arábica como material de parede, reforçando a ampla aplicação desse polissacarídeo, a qual foi justificada devido à presença de proteínas que apresentam boa capacidade emulsificante em sua composição (FUCHS *et al.*, 2006).

Apesar da eficiência da goma arábica como material de parede, sua maior limitação é o elevado custo e a constante flutuação de seu preço (Madene *et al.*, 2006), sendo necessário o emprego de materiais alternativos menos dispendiosos, como o amido, goma do cajueiro, maltodextrinas ou sacarose (BARBOSA, 2009).

### **2.6.2 Goma do cajueiro**

O cajueiro (*Anacardium occidentale*, L.) é encontrado no mundo tropical e sua exploração econômica restringe-se, principalmente, à Índia, Brasil, Moçambique, Quênia e Tanzânia (Lima *et al.*, 2001), sendo o estado do Ceará o maior produtor do Brasil. A goma do cajueiro apresenta uma grande possibilidade de produção comercial, por apresentar uma exsudação espontânea, facilitando sua produção. Considerando que o adensamento médio é de 100 plantas/hectare, a possibilidade de produção da goma/ano seria de 50.000 toneladas, quantidade muito superior à importada de goma arábica, por exemplo, em 2008 de 6.700 toneladas. A utilização desse material seria uma forma de agregar valor à cajucultura, desde que exista mercado para a goma (CUNHA; PAULA; FEITOSA, 2009).

A goma do cajueiro é obtida pela exsudação natural ou através de incisões no tronco e ramos da árvore do cajueiro. Apresenta coloração amarelada e é solúvel em água, o que lhe confere grande potencial de industrialização (Oliveira, 2007). Observou-se na

purificação da goma do cajueiro que o exsudato mais escuro e mais antigo apresenta um maior rendimento, comparado com o exsudato recente e claro.

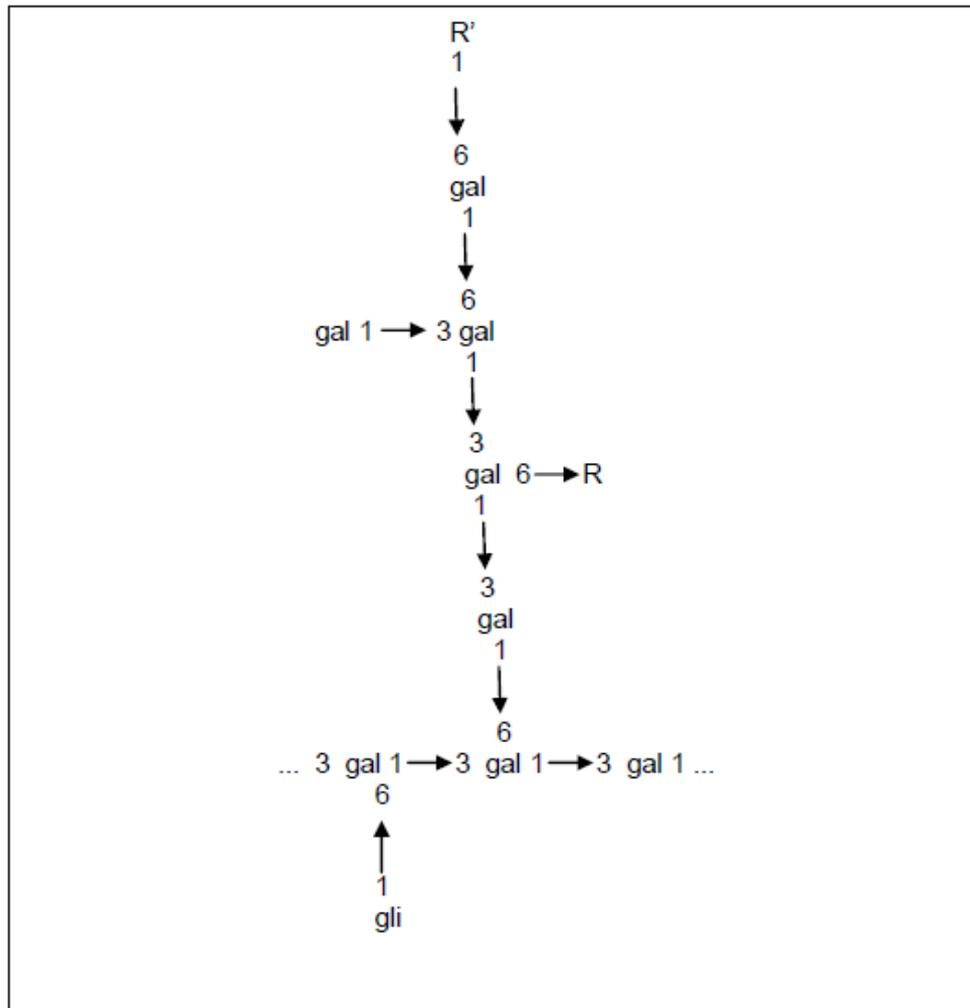
Figura 9- Exsudato obtido da *Anacardium occidentale*, L.



Fonte: Autora

A goma do cajueiro é um polissacarídeo ácido complexo composto de uma cadeia principal de  $\beta$ -galactose (1 $\rightarrow$ 3) com ramificações de  $\beta$ -galactose (1 $\rightarrow$ 6). Arabinose, ramnose, ácido glucurônico, ácido 4-O-metilglucurônico, xilose, glicose e manose estão presentes como resíduos terminais (Mothè; Correia, 2002). A sua composição percentual depende da origem. A goma brasileira contém em torno de 70% de galactose, apenas 5% de arabinose, 11% de glicose e 4% de ramnose (Costa; Rodrigues; Paula, 1996). Os teores de proteínas e lipídios são muito baixos, em torno de 0,5 a 0,6%, respectivamente (Azeez, 2005). A Figura 9 mostra a possível estrutura da goma do cajueiro (SARUBBO *et al.*, 2000).

Figura 10-Esquema da estrutura química de fragmento da goma do cajueiro.



. R pode ser D-manose, D-xilose, L-ramnose, L-arabinose ou cadeias de arabinose com ligações 1,2. R'' representa D-glicose ou ácido D-galacturônico (SARUBBO *et al.*,2000).

A goma do cajueiro possui características semelhantes à da goma arábica, podendo substituí-la como cola líquida para papel, na indústria farmacêutica, como aglutinante de cápsulas e comprimidos, em cosméticos e na indústria de alimentos como estabilizantes de suco, sorvete e cervejas (Sarubbo *et al.*, 2007) .

Nos últimos anos foram poucos os agentes encapsulantes que surgiram no processo de microencapsulação por atomização, no entanto, para substituir a goma arábica, a qual é um agente encapsulante que tem alto custo e problemas de disponibilidade, têm-se utilizado a goma do cajueiro, que como já citado, possui uma estrutura similar a da goma arábica. Do ponto de vista econômico, isto representa para o Brasil uma grande economia, pois deixaria de importar a goma arábica, levando ao aproveitamento da goma do cajueiro dos cajueiros improdutivos, em fase de declínio e senescência, podendo possibilitar, inclusive, a

exportação, especialmente da produção da Região Nordeste e principalmente da produção do Ceará que é um dos grandes produtores (GOUIN, 2004; MOREIRA, 2007).

Em pesquisas, Rodrigues (2004) observou que a utilização da goma do cajueiro como agente encapsulante na obtenção de microcápsulas, apresentou similar eficiência à goma arábica e maltodextrina, além do fato da sua farta disponibilidade, rapidez e baixo custo na sua purificação, o que reforçam a sua aplicabilidade.

Segundo estudo realizado por Landim, (2008) a goma do cajueiro pode substituir a goma arábica como agente encapsulante, pois apresentou resultados similares ao da goma arábica, desde a estrutura morfológica das microcápsulas até a estabilidade dos corantes bixina e antocianina, durante o armazenamento. Outro estudo observou que a substituição da maltodextrina pela goma do cajueiro, como agente encapsulante promoveu um aumento na porcentagem de retenção de antocianina (MOREIRA, 2007).

Estudos mostraram que a goma do cajueiro apresenta baixa viscosidade, dentro dos padrões exigidos para a dispersão em duas fases, sendo, portanto adequada para aplicação como componente em sistema bifásico aquoso, além de constituir um produto de fácil obtenção, uma vez que o Nordeste brasileiro é rico nesta fonte natural (SARUBBO *et al.*, 2007).

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS.**

#### **3.1 Material**

As matérias primas empregadas foram a goma arábica, goma de cajueiro e a suspensão oleosa do urucum. A goma arábica foi obtida no comercio local da marca Farnos. A goma do cajueiro foi obtida da purificação do exsudato do cajueiro coletado em cajueiros da EMBRAPA e Campus do PICI (Fortaleza-CE) e a suspensão oleosa do urucum (CHR-HANSEN) foi sedida pelo laboratório de Corantes Naturais da Universidade Federal de Viçosa.

#### **3.2 Métodos**

##### ***3.2.1 Purificação da goma do cajueiro***

Depois de coletado o exsudato do cajueiro dos cultivares da EMBRAPA e do Campus do PICI (Fortaleza-CE), realizou-se a purificação segundo metodologia descrita por Rodrigues, Paula e Costa (1993) com algumas modificações. No procedimento, o exsudato foi triturado em almofariz. Em seguida, 50 g da amostra triturada foi transferida para Becker de 600 mL e acrescentando 500 mL de água destilada. A mistura foi deixada sob agitação por 4 h (sem aquecimento), sendo posteriormente filtrada para remoção de fragmentos de madeira. O filtrado obtido foi transferido para Becke de 2000 mL e adicionou-se o etanol, na proporção 1:4 v/v (filtrado/etanol), para precipitação da goma. O sistema foi deixado sob refrigeração por aproximadamente 20 h, para promover eficiente precipitação. Após este período, parte do álcool sobrenadante foi removido e o precipitado foi separado por filtração a vácuo, em funil de placa sinterizada. No sistema a vácuo o precipitado foi lavado com duas porções de 100 mL de etanol e acetona, nesta ordem, para remoção de possíveis traços de gorduras, ou outras substancias solúveis nesses solventes, tais como pigmentos. A goma purificada foi transferida para almofariz e seca com o auxilio de um secador manual. A goma seca foi armazenada em frasco de vidro fechado, à temperatura ambiente.

### **3.2.2 Determinação do teor de bixina no corante de urucum**

O teor de bixina no corante extraído foi determinado de acordo com a metodologia de Barbosa, Borsarelli e Mercadante (2005). Retirou-se 0,2 mL do extrato do corante e transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL, aferindo o balão com cloroformio. Após 2h, fez-se a leitura em espectrofotômetro da marca SCHIMADZU modelo UV- 1800 (Kyoto, Japão), em comprimento de onda 470nm (máxima absorção). O teor de bixina foi calculado utilizando a expressão  $C=A/E^{1\%}_{1cm}$ , onde A= valor da absorbância e  $E^{1\%}_{1cm}$  é o coeficiente de absorvidade do clorofórmio, com valor de 2826.

### **3.2.3 Ensaios preliminares**

A proporção entre núcleo (corante de urucum) e material de parede seguiu indicação de Constant (1999), de 1:4 (m/m) corante: material de parede. Com o objetivo de confirmar a viscosidade da suspensão que foi realizado teste preliminar, considerando a importância desse parâmetro para a eficácia do processo de secagem por “ spray-drier”, onde a recomendação indica valor não superior a 0,5 Pa.s(Reineccius, 1995 ). Viscosidades superiores podem acarretar sérios problemas operacionais, tais como a dificuldade de deslocamento da amostra no sistema, ineficiente aquecimento, alteração da pressão do sistema e entupimento do bico pulverizador. Tais fatores, conjuntos ou isolados podem comprometer a qualidade do material obtido, bem como danificar o equipamento em uso. O percentual de goma utilizado nas formulações foi de 30%, como sugerido por Reineccius (1995). Para a formulação constituída da mistura das duas gomas foi utilizado percentual de 15% para cada uma, obedecendo assim o total de 30%. Os testes foram feitos para as duas gomas, individualmente, e para a mistura das mesmas na proporção de 1:1.

### **3.2.4 Obtenção das microcápsulas**

Após os ensaios preliminares, os quais qualificaram positivamente a viscosidade da proporção indicada (1:4) núcleo: material de parede (CONSTANT, 1999), foram preparadas as formulações, conforme descrito na Tabela 1. Cada formulação foi preparada com três repetições.

Tabela 1: Formulações empregadas na microencapsulação do corante de urucum, utilizando a goma do cajueiro e goma arábica isoladas e associadas, como materiais de parede.

<b>Designação</b>	<b>Material de Parede</b>	<b>Núcleo</b>	<b>Relação núcleo/ material de parede (m/m)</b>
U-GC	Goma-cajueiro	Corante de Urucum	1:4
U-GA	Goma-arábica	Corante de Urucum	1:4
U-GCA	Goma-cajueiro, Goma-arábica (1:1)	Corante de Urucum	1:4

\*U-GC: Urucum- Goma do Cajueiro

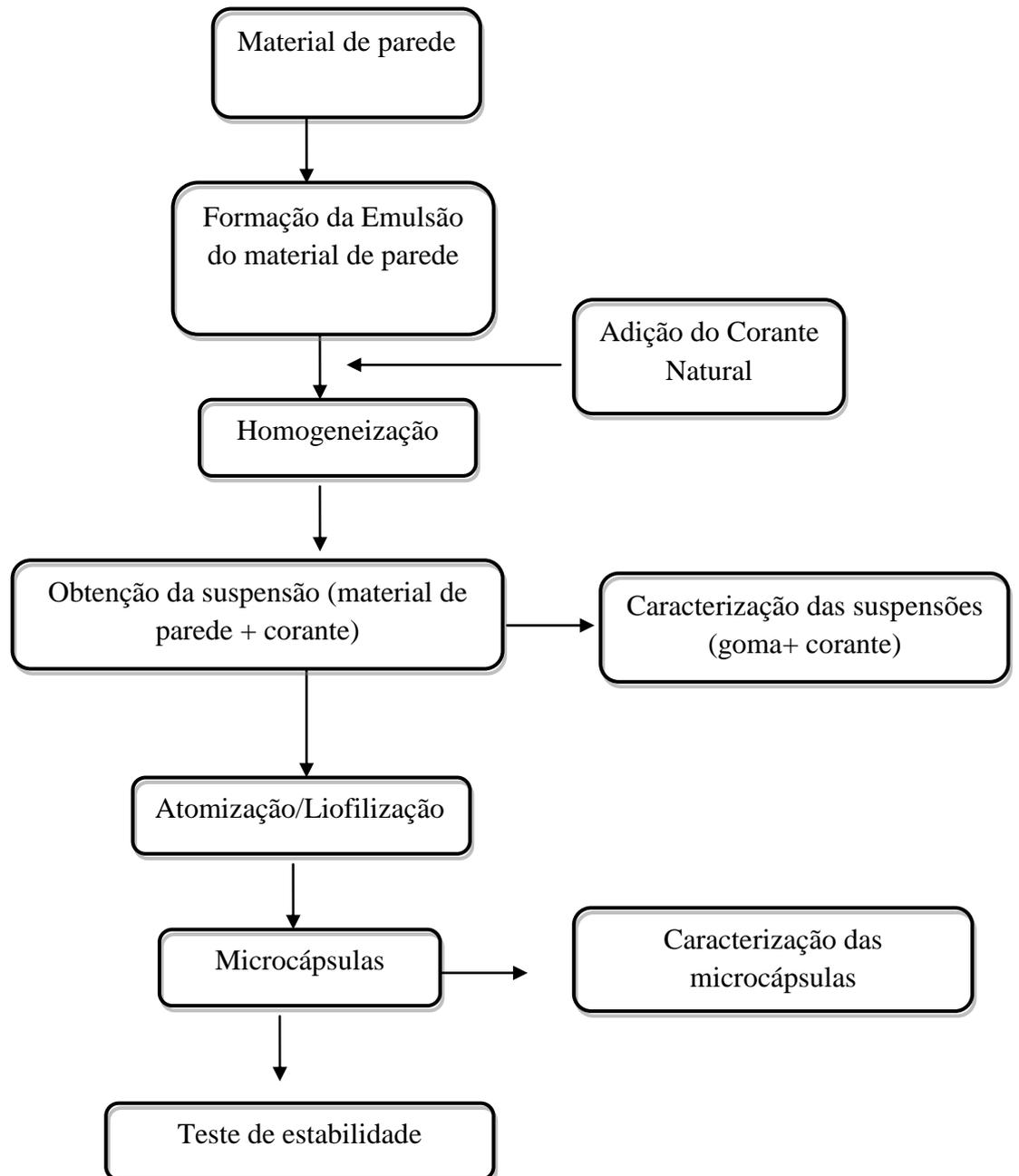
\*U-GCA: Urucum-Goma do Cajueiro e Arábica (1:1)

\*U-GA: Urucum- Goma Arábica

As formulações preparadas foram submetidas aos processos de atomização e liofilização. Cada formulação foi preparada em três repetições e submetidas aos processos de microencapsulação, sendo obtidos três amostras atomizadas e três amostras liofilizadas para cada formulação.

A Figura 11 mostra o fluxograma do processo de obtenção das microcápsulas.

Figura 11- Fluxograma do processamento de obtenção das microcápsulas .



### **3.2.4.1 Atomização e Liofilização**

As formulações foram submetidas à mini “spray-drier” para atomização e a um liofilizador. As condições de secagem foram as mesmas empregadas por Constant (2003) com modificações.

A secagem por atomização foi realizada em equipamento de bancada, um – mini spray dryer – BÜCHI, modelo B-191 (Labortechnik, Suíça), com bico injetor com orifício de 1,5 mm de diâmetro, vazão de ar de  $73 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  e pressão do ar de 600 mBar ( $\approx 0,6 \text{ atm}$ ) . A alimentação do sistema foi realizada através de uma bomba peristáltica, com velocidade de rotação ajustada a 20 % de bombeamento ( $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ). A temperatura do ar de entrada foi de  $(170 \pm 10^\circ\text{C})$  e a temperatura do ar de saída  $(90 \pm 5^\circ\text{C})$  com pressão manométrica positiva. O processo foi efetuado com três repetições para cada formulação. O produto, recolhido na forma de pó, foi armazenado em embalagem de polipropileno, a vácuo e selado. Após abertura, para análises as embalagens receberam fitas colantes e foram armazenadas em dessecadores.

No processo por liofilização, a suspensão foi previamente congelada a  $-40^\circ\text{C}$  em placa de aço inox com diâmetro de 10 cm, mantidas em ultrafreezer por 24 horas, sendo obtidas finas camadas da amostra de aproximadamente 5 mm. Em seguida, a amostra foi levada ao liofilizador da marca TERRONI modelo LS3000B (São Paulo, Brasil), por um período de aproximadamente 24 horas. A temperatura de saída da amostra foi de  $25^\circ\text{C}$  em uma pressão de aproximadamente  $77 \mu\text{mHg}$ . A Figura 13 mostra o liofilizador utilizado.

## **3.2.5 Caracterização Físico-Química das Suspensões (Núcleo/Material de Parede)**

### **3.2.5.1 Determinação do pH**

O pH foi determinado diretamente em cada suspensões após homogeneização, utilizando pH-metro digital marca QUIMIS modelo 400A (Quimis, Brasil), segundo INSTITUTO ADOLFO LUTZ (2008).

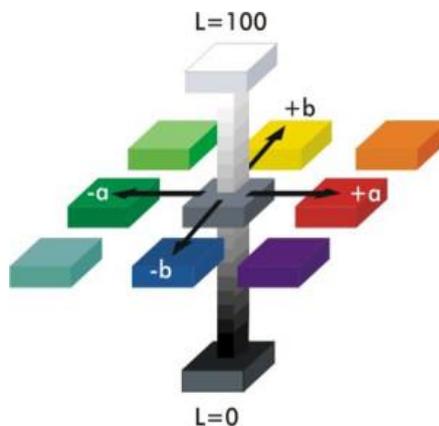
### 3.2.5.2 Determinação da viscosidade

As viscosidades das suspensões foram determinadas através de um reômetro rotacional de cilindros concêntricos tipo Searle da Brookfield, modelo R/S plus SST 2000. Foi utilizado o sensor DG-DIN, segundo (McNamee; O`Riordan; O`Sullivan, 2001) . O intervalo da taxa de cisalhamento variou de 0 a  $100 \text{ s}^{-1}$  e as determinações foram feitas em três repetições a uma temperatura de  $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ .

### 3.2.5.3 Análise colorimétrica

As medidas colorimétricas foram obtidas por meio de colorímetro da marca CHROMA METER modelo CR 400 (Konika Minolta Inseng, Japão). As amostras foram colocadas em placas de petri, em quantidade suficiente de cobrir a base da placa, sendo avaliado as coordenadas L,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$  e  $h^*$ , onde “L” representa a luminosidade (numa escala de 0 a 100, indicando pouco brilho e muito brilho, respectivamente),  $a^*$  (a variação das tonalidades das cores verde e vermelho, cujos valores negativos correspondem à intensidade da cor verde e os positivos à intensidade da cor vermelha),  $b^*$  (a variação das tonalidades das cores azul e amarelo, cujos valores negativos correspondem à intensidade da cor azul os valores positivos à intensidade da cor amarela),  $c^*$  (Chroma ) representa o grau de concentração ou pureza de uma cor e o  $h^*$  representa a tonalidade das cores. Em relação ao comportamento da pureza da cor, quando o  $h^*=0^{\circ}$  é fixado no eixo horizontal tem-se  $a^+$ (vermelho) e, girando no sentido anti-horario tem-se , na sequência,  $h^*=90^{\circ}$  (amarelo),  $h^*=180^{\circ}$ (verde) e  $h^*=270^{\circ}$ (azul) (Alves *et al.*, 2008).

Figura 12- Coordenadas do sistema CIE lab de cor



Fonte: corisectelmo.blogspot.com

### 3.2.6 Caracterização das microcápsulas

#### 3.2.6.1 Morfologia e tamanho das microcápsulas

O tamanho e a morfologia das microcápsulas foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura de acordo com metodologia, modificada, descrita por Shu *et al.* (2006). Cada amostra de microcápsulas foi pulverizada sobre uma fita dupla face, pré-fixada a um suporte (*stub*), retirando o excesso logo após sua deposição. Em seguida, as amostras foram cobertas com ouro no metalizador marca SPUNTTTERING-BALZERES modelo FDU-010 (Bedizzole, Itália) e posteriormente visualizadas em microscópio de varredura da marca LEO, modelo 1430VP.

#### 3.2.6.2 Solubilidade em água

A solubilidade das amostras foi determinada segundo a metodologia modificada descrita por Cano-Chauca *et al.*, (2005). Para as análise foi pesado 0,25g de cada amostra em Becker de 50 mL e adicionados 25mL de água destilada, obtendo-se uma solução, a qual foi centrifugada a 3000 RPM por 5 min e em seguida colocado 20 mL do sobrenadante em placa de Petri seca e vazia, com massa computada anteriormente, que foi levada à estufa de circulação de ar a 105° C por 5h. Calculou-se a solubilidade pela diferença de massa e os resultados foram expressos em percentual de solubilidade.

#### 3.2.6.3 Eficiência da Microencapsulação

A eficiência da microencapsulação (EM) foi determinada como sugerido por McNamee ,O`Riordan e O`Sullivan (2001), pela seguinte equação:

$$\% \text{ EM} = \frac{(BT - BS)}{BT} * 100$$

Onde, BT: Teor total de bixina

BS: Teor de bixina superficial

### **3.2.7 Teste de Estabilidade**

#### **3.2.7.1 Estabilidade das microcápsulas, na ausência e presença de luz, através de parâmetros colorimétricos.**

Nesse teste, porções individuais das microcápsulas na forma de pó, foram armazenadas em ausência e presença de luz.

Para o estudo, as amostras foram adicionadas, individualmente, em placas de petri, e acondicionadas em ambiente com temperatura controlada de  $25\text{ °C} \pm 1$ . A cada dez dias, durante quarenta dias, fez-se a determinação das coordenadas colorimétricas das amostras e as determinações dos teores de bixina total e bixina superficial do corante de urucum e da eficiência da microencapsulação.

A condição de ausência de luz foi estabelecida pela acomodação das placas contendo as amostras em caixas de papelão reforçado, totalmente vedadas, mantidas em ambiente com pouca iluminação. Para a condição de luminosidade as placas foram colocadas em uma câmera de luz (Data Color TRUVUER), monitorada para incidir 2.500 lux, correspondente à luz do dia, com temperatura controlada de  $25\text{ °C} \pm 1$ .

#### **3.2.7.2 Estabilidade das microcápsulas através da determinação do teor de bixina do corante natural de urucum (total e superficial) na presença e ausência de luz.**

A determinação do teor de bixina do corante natural de urucum nas microcápsulas foi realizada segundo método de Bligh-Dyer com modificações (CECCHI, 2003).

##### ***3.2.7.2.1 Quantificação do teor de bixina total do corante natural de urucum***

Pesou-se em béquer, 0,20g de microcápsulas, adicionou-se 10mL de clorofórmio, 20 mL de metanol, 8 mL de água destilada, e agitou-se a mistura em agitador magnético, por 30 minutos. Após agitação adicionou-se 10 mL de clorofórmio e 10 mL da solução de sulfato de sódio 1,5%. Em seguida, transferiu-se a mistura para funil de separação e agitou-se vigorosamente por 1 minuto, deixando o sistema em repouso até completa separação das fases. Após a separação, a fase orgânica contendo o corante solubilizado, foi recolhida em Becker. Prosseguindo, tomou-se um alíquota de 1 mL da fase orgânica e transferiu-se para um

balão volumétrico de 10 mL, aferindo-se o balão com diclorometano. Para o branco tomou-se uma alíquota de 1 mL de clorofórmio e transferiu-se para um balão volumétrico de 10 mL, aferindo-se o balão com diclorometano. A bixina do corante natural de urucum foi quantificada em espectrofotômetro a 470 nm.

É importante mencionar que os beckeres, funis de separação e balões volumétricos utilizados foram revestidos com papel alumínio, com restrição, ao mínimo de iluminação no ambiente de trabalho, para evitar degradação do corante.

#### ***3.2.7.2.2 Quantificação do teor de bixina superficial do corante natural de urucum***

Pesou-se em bécker 0,20g de microcápsulas, adicionou-se 58 mL de clorofórmio e centrifugou-se a 3.000 rpm por 10 minutos. Após centrifugação, filtrou-se a amostra, tomou-se 1 mL do filtrado transferindo-se para um balão volumétrico de 10 mL e aferiu-se balão com diclorometano. Em seguida quantificou-se a bixina em espectrofotômetro a 470 nm.

#### **3.2.7.3 Estabilidade das microcápsulas em solução-tampão (sistema modelo) na ausência e presença de luz, através de parâmetros colorimétricos.**

Nessa etapa, os ensaios de estabilidade foram executados conforme metodologia de Stringheta (1991), com modificações.

a) Preparou-se solução- tampão de McIlvaine (fosfato dissódico- $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  e ácido cítrico- $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) de pH 4,0 (Morrira e Assumpção, 1976), adicionou 500 mg/L sorbato de potássio para cada litro de solução, com intuito de evitar o desenvolvimento de fungos;

b) Preparou-se o fosfato dissódico 0,2M, dissolvendo-se 28,4 de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  em água destilada e diluindo-se até 1 L;

c) Preparou-se o ácido cítrico 0,1M, dissolvendo-se 19,2 de  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  em água destilada e diluindo-se até 1 L;

d) Para a solução-tampão com pH 4,0, utilizou-se 5,79 mL de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,2M e 9,21 mL de  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  0,1M, somando então, 15 mL. Foram preparados 2,5L de solução-tampão.

Em metodologia desenvolvida por Constant (1999), foi adicionado 1g de cada amostra de microcápsulas, individualmente, para 1L de solução-tampão. Seguindo tal proporção, usou-se 0,20g de cada amostra de microcápsulas individualmente, para 200 mL de solução tampão de McIlvaine, a fim de distribuir em 18 frascos de vidro com capacidade de

15 mL cada. Esse procedimento foi realizado em três repetições para cada amostra e cada repetição foi realizada em duplicata. Os frascos contendo as amostras foram hermeticamente fechados, de modo a não permitir a entrada de ar e acondicionado ao abrigo da luz em temperatura controlada de  $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$ .

No teste de estabilidade na presença de luz, os frascos foram colocadas em uma câmara de luz (Data Color TRUVUER), monitorada para incidir 2.500 lux, correspondente à luz do dia, com temperatura controlada de  $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$ . A cada cinco dias, durante quarenta dias, fez-se a determinação das coordenadas colorimétricas L, a\*, b\*, c\* e h\* para todas as amostras dos tratamentos na ausência e presença de luz. Para efetuar as determinações, as amostras foram colocadas em placas de petri de 16 cm de diâmetro, sendo as porções analisadas e descartadas.

### **3.2.8 Análises estatísticas**

O experimento seguiu um delineamento inteiramente casualizado em parcelas subdivididas, com dois tratamentos nas parcelas (tipos de processos: atomização e liofilização), com três tratamentos (tipos de formulações: U-GC, U-GCA e U-GA) e cinco tempos de armazenamento (0, 10, 20, 30 e 40 dias) para as microcápsulas acondicionadas na presença e ausência de luz.

Para as microcápsulas em solução-tampão (sistema modelo) acondicionadas na presença e ausência de luz, o experimento seguiu um delineamento inteiramente casualizado em parcelas subdivididas, com dois tratamentos nas parcelas (tipos de processos: atomização e liofilização), com três tratamentos (tipos de formulações: U-GC, U-GCA e U-GA) e dez tempos de armazenamento (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40 dias).

O experimento foi realizado em três repetições e, em cada repetição foram realizadas as análises em duplicata. Os resultados obtidos foram submetidos à análise de interação entre os processos, as formulações e o tempo de armazenamento. Em seguida, realizou-se análise de regressão até o modelo cúbico e, quando necessário, realizou-se o teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade através do programa estatístico SAS versão 8.1(2006).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análises da matéria-prima

#### 4.1.1 Teor de bixina no corante de urucum

Pelo método usado, o teor de bixina encontrada no extrato do corante foi de  $141,5 \pm 0,00$  mg /100 mL, sendo o resultado obtido neste estudo semelhante aos relatados por outros autores. Landim (2008) analisando o teor de bixina, obteve valor igual a 146mg/100 mL. Oliveira (2005) analisando o teor de bixina no extrato utilizando na determinação o solvente clorofórmio obteve valor igual a 134,67mg/100mL.

#### 4.1.2 Testes preliminares

Foram testados dois encapsulantes, goma arábica e goma do cajueiro e o extrato do corante de urucum como núcleo. Utilizou-se 30% de sólidos nas formulações das emulsões, sugeridas por Heinzelmann e Franke, 1999.

Tabela 2: Formulações utilizadas para a obtenção das suspensões

<b>Material de Parede</b>	<b>Teor de Sólidos</b>	<b>Massa das Gomas</b>	<b>Massa do corante</b>	<b>Viscosidade(Pas)</b>
Goma-cajueiro	<b>30%</b>	<b>45g</b>	<b>7,5g</b>	0,01746±0,000
Goma-arábica	<b>30%</b>	<b>45g</b>	<b>7,5g</b>	0,06735±0,000
Goma-cajueiro, Goma-arábica (1:1)	<b>15%+15%</b>	<b>22,5g +22,5g</b>	<b>7,5g</b>	0,038155±0,000

Os testes preliminares mostraram que o teor de sólidos utilizado para as formulações desse trabalho forneceu viscosidade dentro do limite máximo estabelecido para se proceder com processo de atomização o qual é 0,5 Pas (REINECCIUS, 1989).

## 4.2 Caracterização físico-química das suspensões

### 4.2.1 Determinação do pH e parâmetros colorimétricos.

Os resultados das análises físico-químicas das suspensões U-GC: Urucum- Goma do Cajueiro, U-GCA: Urucum-Goma do Cajueiro e Arábica (1:1) e U-GA: Urucum- Goma Arábica formuladas são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Determinação físico-química das suspensões formuladas U-GC, U-GCA e U-GA.

Amostra	pH	L*	a*	b*	Chroma	ângulo Hue
*U-GC	5,07±0,39	37,85±0,34	7,56±0,24	4,20±0,19	8,65±0,30	28,99±0,29
*U-GCA	4,99±0,40	35,68±0,26	6,76±0,15	3,63±0,15	7,68±0,20	27,75±0,43
*U-GA	4,67±0,55	35,84±0,15	7,66±0,17	4,11±0,11	8,70±0,20	27,52±0,13

Média seguida de desvio padrão

\*U-GC: Urucum- Goma do Cajueiro

\*U-GCA: Urucum-Goma do Cajueiro e Arábica (1:1)

\*U-GA: Urucum- Goma Arábica

As suspensões formuladas U-GC, U-GCA e U-GA, obtiveram valores de pH variando entre 4,67 a 5,07, sendo os resultados obtidos semelhantes aos relatados por Landim (2008), analisando emulsões (U-MGA) urucum-maltodextrina e goma arábica e (U-MGC) urucum- maltodextrina e goma do cajueiro, para as quais foram obtidos valores de pH de 5,16 e 5,87, respectivamente, semelhantes aos deste estudo.

Nas suspensões estudadas, em análise geral, não foram observadas grandes variações nos valores determinados, para os parâmetros de cor, com luminosidade (L\*) de 35,84 a 37,85, a\* de 6,76 a 7,66, b\* 3,63 a 4,20 Chroma (c\*) de 7,68 a 8,70 e ângulo Hue (H\*) de 27,52 a 28,99.

A coordenada (L\*) representa luminosidade, portanto mede a quantidade de luz que é refletida de uma cor. As suspensões preparadas e analisadas apresentaram luminosidade em torno de 35, ou seja, mais próximas do zero (para preto), portanto as emulsões apresentaram pouco brilho (baixa luminosidade).

O parâmetro colorimétrico c\* representa o grau de concentração ou pureza da cor (0° no centro, aumentando de intensidade a medida que se distancia desse). Como os valores de c\* foram em torno de oito, é indicação de baixa saturação na cor alaranjada nas suspensões, isto significa que a homogeneização foi ineficiente, prevalecendo as cores opacas

(brancas) das gomas.

O ângulo Hue ( $H^*$ ) representa o ângulo de tonalidade que se inicia em  $0^\circ$ , indicativo de  $+a^*$ (vermelho),  $90^\circ$  indicativo de  $+b^*$ (amarelo),  $180^\circ$  indicativo de  $-a^*$ (verde) e  $270^\circ$  indicativo de  $-b^*$ (azul). Os valores obtidos no estudo foram em torno de 28 para as três suspensões formuladas, indicando uma mudança na tonalidade da cor vermelha, cujo valor permaneceu entre o ângulo de  $0^\circ$ (vermelho) a  $90^\circ$  (amarelo), sendo que mantiveram-se mais próximas do ângulo de  $0^\circ$ , indicando predominância da cor vermelha.

#### 4.2.2 Determinação da viscosidade.

Os parâmetros reológicos obtidos para as suspensões, através do ajustamento ao modelo de Newton dos dados de tensão de cisalhamento e taxa de deformação, para as suspensões a temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros reológicos obtidos através do ajuste dos dados ao modelo de Newton das suspensões U-GC, U-GCA e U-GA, à temperatura a  $25^\circ\text{C}$ .

Emulsões	Parâmetro			
	$\mu(\text{Pas})$	$R^2$	QME	Erro Medio
U-GC	$0,01746 \pm 0,000$	0,9802	0,0051	8,797
U-GCA	$0,038155 \pm 0,000$	0,9886	0,0140	7,5462
U-GA	$0,06735 \pm 0,000$	0,9975	0,0009	3,8763

$\mu$ = Viscosidade,  $R^2$  = Coeficiente de determinação, QME = quadrado médio

\*U-GC: Urucum- Goma do Cajueiro

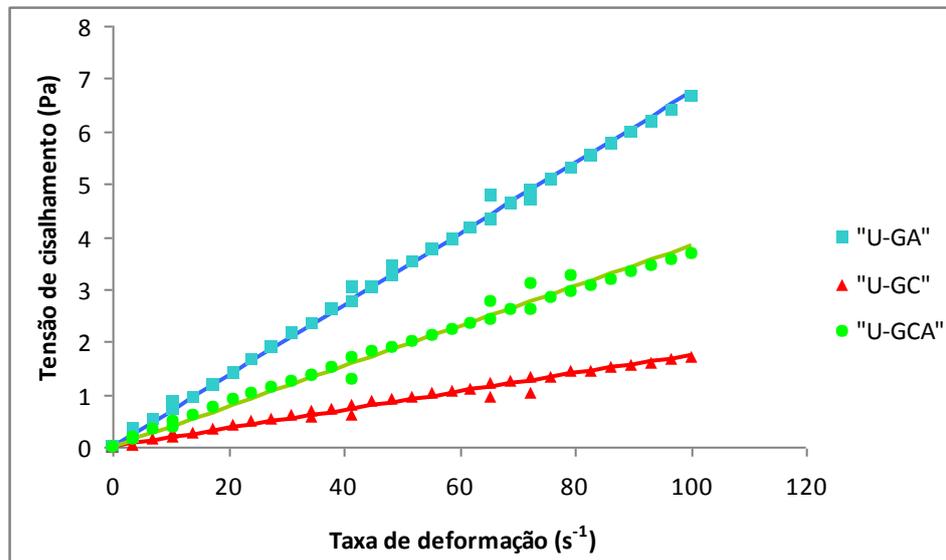
\*U-GCA: Urucum-Goma do Cajueiro e Arábica

\*U-GA: Urucum- Goma Arábica

Foram obtidos bons ajustes dos dados reológicos (tensão de cisalhamento e taxa de deformação) ao modelo de Newton, a temperatura estudada, pois a análise de regressão linear demonstrou índices de determinação ( $R^2$ ) maiores que 0,98, quadrado médio do erro, próximos a zero e o erro médio menor do que 10%.

Na Figura 13, observa-se o comportamento reológico das suspensões U-GC, U-GCA, U-GA, baseado na tensão de cisalhamento e a taxa de deformação.

Figura 13- Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação para as suspensões U-GC, U-GCA, U-GA, por aplicação do modelo de Newton.



Como pode-se observar na Figura 13, as três suspensões apresentaram comportamento newtoniano, já que as tensões e as taxas de cisalhamento variaram linearmente, obedecendo a Lei de Newton da viscosidade ( $\mu$ ). A suspensão que continha apenas como material de parede a goma do cajueiro apresentou o menor ângulo de inclinação, em decorrência de sua menor viscosidade ( $0,01746 \pm 0,00$  Pas). Já a suspensão que continha apenas como material de parede a goma arábica, apresentou a maior viscosidade ( $0,06735 \pm 0,00$  Pas).

Segundo Reineccius (1989) o valor limite de viscosidade para se proceder a atomização de uma solução é 500,00 mPa.s. De acordo com os resultados, para as formulações com o teor de sólidos 30%, o valor máximo de viscosidade observado no estudo atual foi 67,35 mPa.s.

Segundo Mothé e Rao (1999), embora a goma do cajueiro seja um polissacarídeo complexo, possui baixa viscosidade, devido à sua alta estrutura compacta ramificada, pode ser adequada para aplicação como material de parede em produtos alimentícios. Estudo de Paula e Rodrigues, 1995, sobre a caracterização da goma do cajueiro mostrou que esta é uma goma de baixa viscosidade, com valores para soluções a 1% de 1,0 mPas, encontrando-se dentro dos valores exigidos para a formação de uma dispersão de fases adequada.

Segundo Rosemberg Talmon e Kopelman (1990) a goma arábica é a única

entre as gomas alimentícias que apresenta alta solubilidade e baixa viscosidade em solução, facilitando o processo de atomização. Reineccius (1989) afirmou que a viscosidade da goma arábica começa aumentar em soluções com concentrações acima de 30% de sólidos. Este parâmetro reológico das soluções das gomas é muito importante para o controle do processo de atomização, avaliação sensorial, caracterização do tamanho e forma das microcápsulas e de suas aplicações em produtos alimentícios (MOTHÉ; RAO 1999).

### 4.3 Caracterização das microcápsulas

#### 4.3.1 Morfologia e tamanho das microcápsulas

As Figuras 14 a 16 apresentam a morfologia das microcápsulas obtidas pelo processo de atomização, com um aumento de 10.000 vezes (10.00Kx). Já as Figuras 17 a 19 apresentam a morfologia das microcápsulas formadas pelo processo de liofilização, com aumento de 600 vezes (600X), todas através da microscopia eletrônica de varredura. O aumento diferenciado determinado para as micrografias é justificado para a boa visualização das microcápsulas.

Figura 14-MEV das microcápsulas U-GC (atomizada) com aceleração 20kv. Aumento 10.00Kx. \*U-GC: Urucum- Goma do Cajueiro

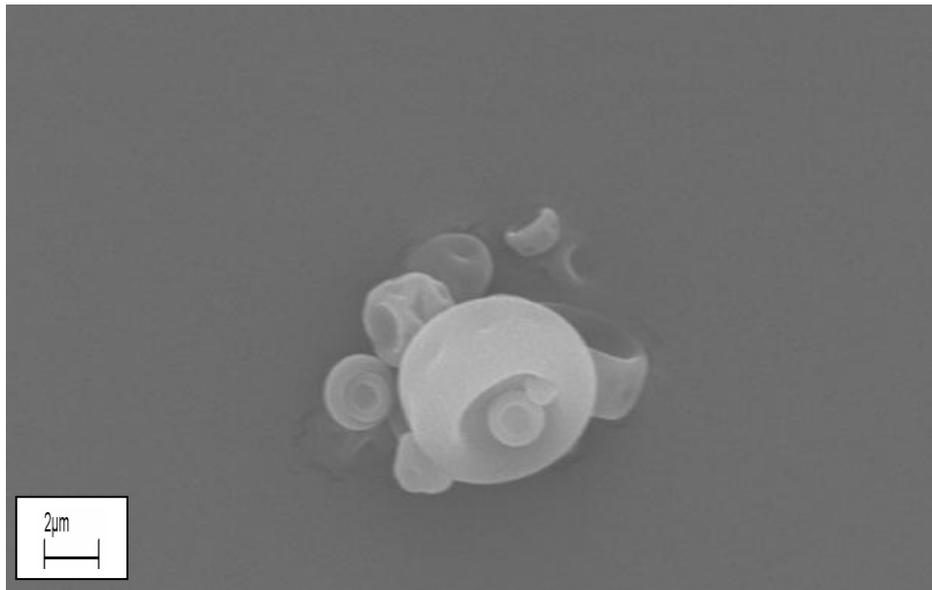


Figura 15-MEV das microcápsulas U-GCA (atomizada) com aceleração20kv. Aumento 10.00Kx. \*U-GCA: Urucum-Goma do Cajueiro e Arábica (1:1)

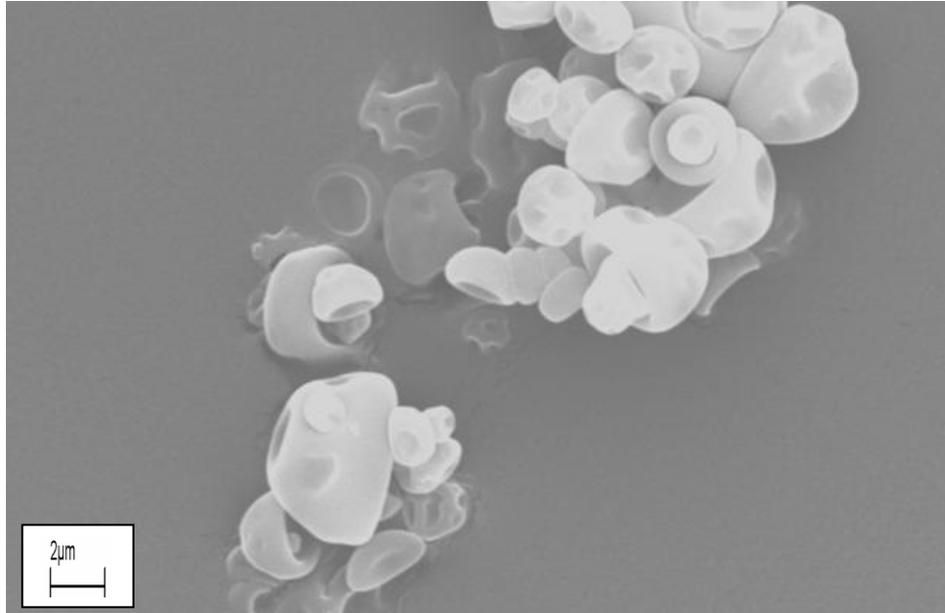


Figura 16- MEV das microcápsulas U-GA (atomizada) com aceleração20kv. Aumento 10.00Kx. \*U-GA: Urucum- Goma Arábica

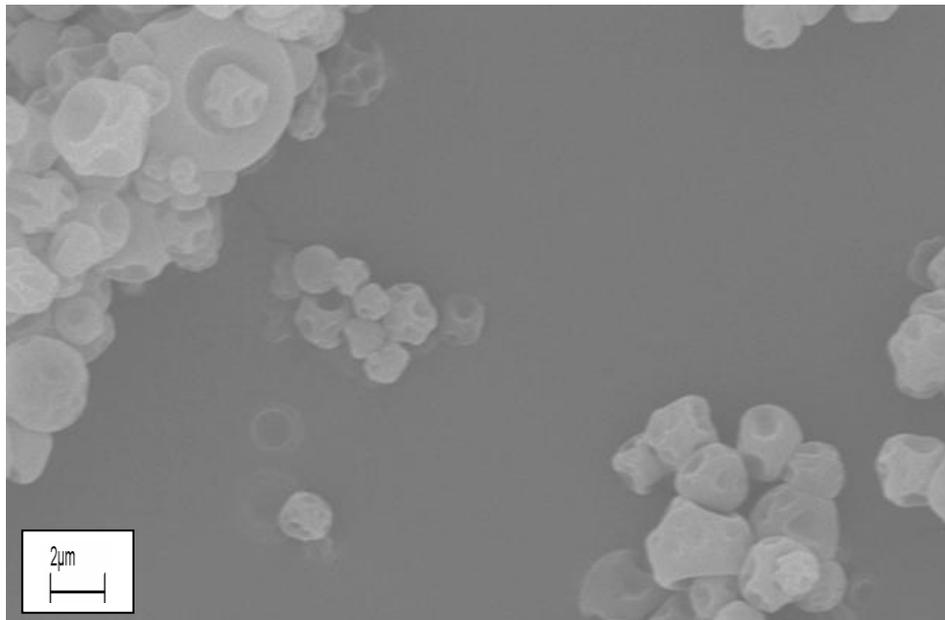


Figura 17- MEV das microcápsulas U-GC (liofilizada) com aceleração 20kv. Aumento 600X. \*U-GC: Urucum-Goma do Cajueiro

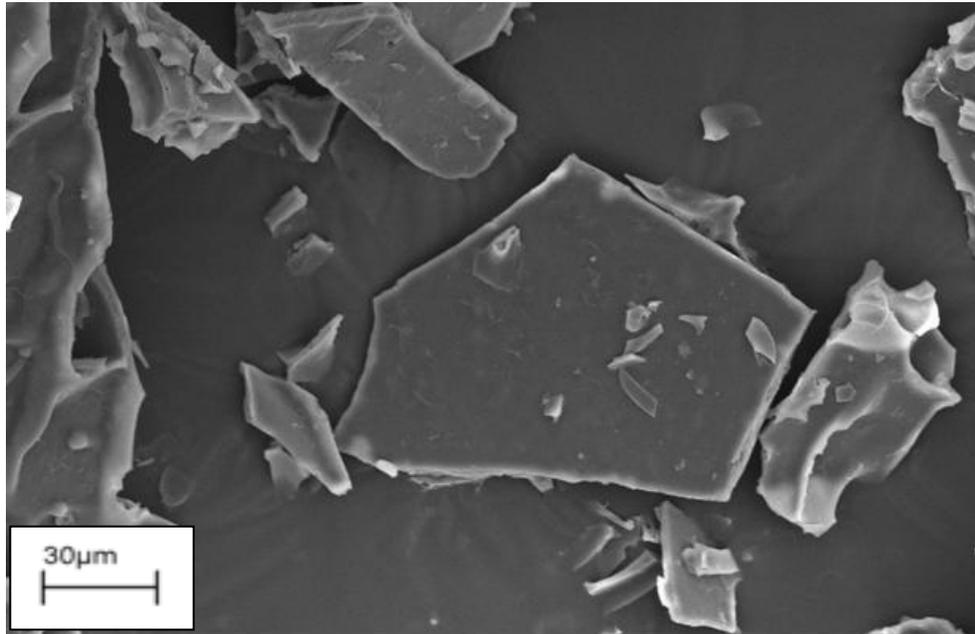


Figura 18- MEV das microcápsulas U-GCA (liofilizada) com aceleração 20kv. Aumento 600X. \*U-GCA: Urucum-Goma do Cajueiro e Arábica (1:1)

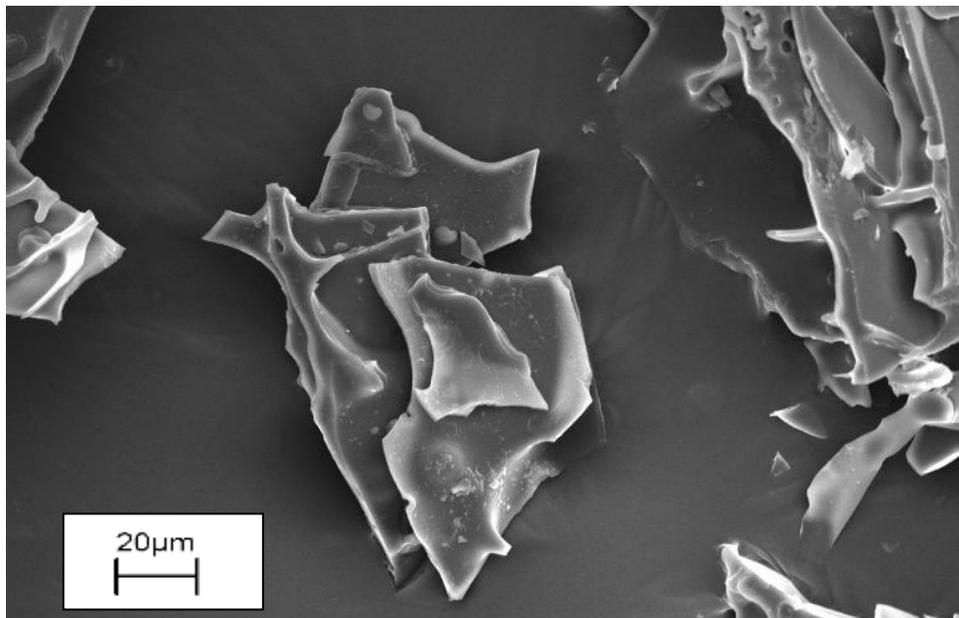
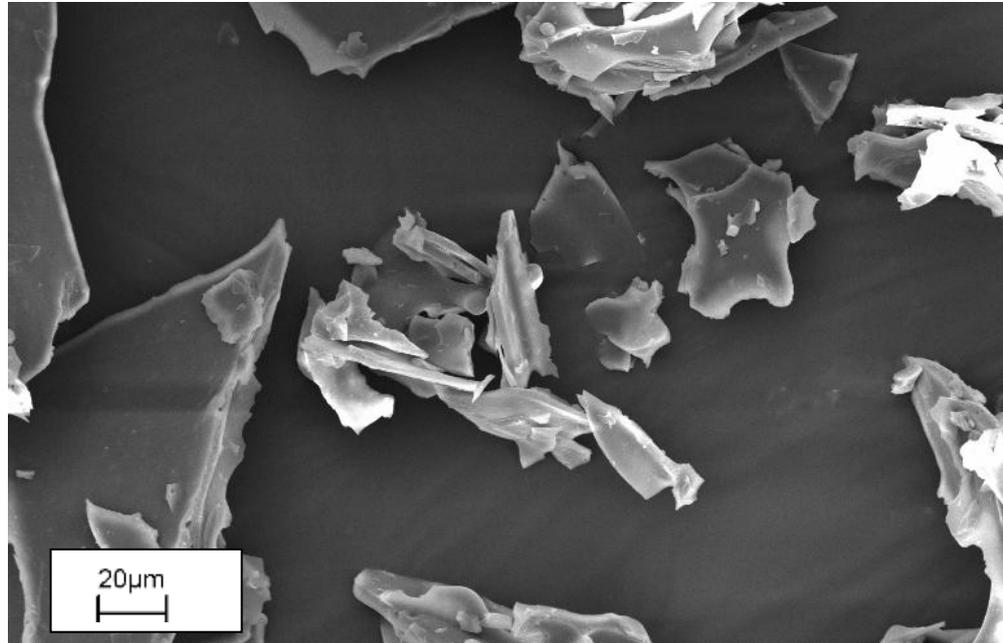


Figura 19 – MEV das microcápsulas U-GA (liofilizada) com aceleração 20kv. Aumento 600X. \*U-GA: Urucum-Goma Arábica



As microcápsulas obtidas pelo processo de atomização, U-GC, U-GCA e U-GA (Figuras 14, 15 e 16, respectivamente), revelaram semelhança quanto à morfologia, com os seguintes aspectos: formato irregular com predominância circular, superfície dentada, depressões irregulares e concavidades, sem fissuras, rachaduras ou rompimentos, sendo os três últimos aspectos citados, características fundamentais, para garantir uma maior proteção e retenção da bixina encapsulada. Outra característica importante das microcápsulas que pode ser visualizada nas Figuras (14, 15 e 16) é a formação de aglomerados, ou seja, a ocorrência de partículas menores posicionadas na superfície das partículas maiores. Esta característica proporciona uma melhor estabilidade do corante encapsulado, pois as partículas externas do aglomerado protegem as partículas internas e, conseqüentemente, o corante presente nos mesmos.

O aparecimento da superfície dentada pode ser atribuído à velocidade de secagem, somada às propriedades viscoelásticas das emulsões (Teixeira *et al.*, 2004), podendo também ser decorrente do resfriamento das microcápsulas após o entuscimento com saída de vapor de água (SHU *et al.*, 2006).

Essa morfologia também foi observada em microcápsulas contendo como núcleos oleoresina de páprica (Santos; Fávaro-Trindade; Grosso, 2005), bixina (Barbosa, 2009) e

oleoresina de cardomomo (Krishan; Bhosale; Singhal, 2005), todas formuladas apenas com goma arábica como material de parede.

As microcápsulas obtidas pelo processo de atomização apresentaram tamanho médio de 2  $\mu\text{m}$  (Figuras 14, 15, 16), cujo valor se encontra dentro do limite de 0,2 a 5000  $\mu\text{m}$ , característico de micropartícula (BARROS; STRINGHETA, 2006).

Shu *et al.*, (2006) obtiveram microencapsulados de licopeno com diâmetros, entre 2  $\mu\text{m}$  a 15  $\mu\text{m}$ , numa média 5  $\mu\text{m}$ . Landim (2008) obteve microcápsulas contendo bixina e antocianinas como núcleo e goma arábica e goma do cajueiro como material de parede, com diâmetro de 5  $\mu\text{m}$ , um pouco maiores que as obtidas neste estudo, porém as características morfológicas apresentaram semelhanças.

As microcápsulas obtidas pelo processo de liofilização U-GC, U-GCA e U-GA não apresentaram uma forma definida, sendo portanto amorfas e, com tamanhos muito variáveis, mas significativamente maior que as microcápsulas obtidas pelo processo de atomização. Todas as amostras apresentaram características morfológicas semelhantes, independente do material de parede utilizado, o que pode ser visualizado nas Figuras 17,18 e 19. Características morfológicas como estruturas não-definidas também foram observados por Desobry *et al.* (1997), para encapsulados de  $\beta$ -caroteno, obtidos pelo mesmo processo.

Aspecto amorfo também foi observado em microcápsulas contendo limoneno encapsulado em sistema de goma arábica-gelatina e sacarose (Fang; Bhandari, 2010) e em microcápsulas contendo o óleo essencial *Origanum virens* L. utilizando como matrizes encapsulantes gelatina e sacarose, obtidas pelo processo de liofilização, cujo aspecto foi possivelmente justificado devido a formação eventual de vesículas que foram destruídas durante a secagem (CARVALHO, 2009).

Foi possível verificar uma variação de tamanho das microcápsulas obtidas pelo processo de liofilização, com valores de 20  $\mu\text{m}$  a 30  $\mu\text{m}$ . Nas formulações contendo GC como material de parede as microcápsulas apresentaram tamanhos maiores aos observados nas formulações onde apenas a GA atuou como encapsulante.

A diferença das estruturas dos grânulos de pó é influenciada pelo processo de secagem, pois estruturas mais esféricas são encontradas ao utilizar a atomização e irregulares ao utilizar a liofilização. Essas diferenças nas estruturas das microcápsulas obtidas podem estar relacionadas às condições de operação dos processos, visto que o processo de liofilização utiliza alto vácuo e baixas temperaturas, de modo que pressiona as partículas dos produtos, produzindo microcápsulas com maior tamanho (MAN; IRWANDI; ABDULLAH, 1999).

### 4.3.2 Solubilidade em água

A análise de interação não detectou diferenças significativas ( $p > 0,05$ ) entre os processos (atomização e liofilização) e as formulações (U-GC, U-GCA e U-GA) para a solubilidade das microcápsulas obtidas (Apêndice A), portanto foi estudado as diferenças entre os processos e as formulações pelo teste de médias (Tukey) ao nível de 5% de probabilidade.

De acordo com a Tabela 5, os dois processos (atomização e liofilização) utilizados para a microencapsulação da bixina do corante de urucum não apresentaram diferenças significativa ( $p > 0,05$ ), não sendo, portanto detectada a influência dos processos utilizados na solubilidade.

Tabela 5: Médias da solubilidade das microcápsulas obtidas pelos dois processos (atomização e liofilização) pelo teste de TuKey.

Processo	Solubilidade (%)
Liofilização	76,22 <sup>a</sup> ±5,46
Atomização	75,68 <sup>a</sup> ±4,81

\* Médias seguidas pela mesma letra na mesma coluna não diferem entre si, pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade ( $p > 0,05$ ).

A solubilidade das microcápsulas obtidas, tanto por liofilização como atomização ficou em torno de 75%, portanto tanto o efeito do calor como o do congelamento nos processos de atomização e liofilização, respectivamente, não influenciaram na solubilidade do produto final. Moreira (2007), ao avaliar a solubilidade de extrato microencapsulado de resíduo de acerola, pelo processo de atomização, obteve valores que variam entre 90,97% e 96,92%, superiores ao deste estudo. É necessário considerar que o núcleo utilizado na microencapsulação no trabalho citado acima, foi diferente do empregado neste trabalho.

Conforme a Tabela 6, não houve diferença significativa ( $p > 0,05$ ) pelo teste de Tukey, para a solubilidade das microcápsulas obtidas, considerando os materiais de parede utilizados.

Tabela 6: Médias de solubilidade das microcápsulas obtidas considerandoos materiais de parede utilizados (GC, GCA e GA) pelo teste de TuKey

Material de Parede	Solubilidade (%)
Goma do cajueiro- GC	75,51 <sup>a</sup> ±4,39
Goma do Cajueiro+Goma arábica - GCA	74,01 <sup>a</sup> ±7,03
Goma arábica - GA	78,33 <sup>a</sup> ±2,19

\* Médias seguidas pela mesma letra na mesma coluna não diferem entre si, pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade ( $p > 0,05$ ).

Abordando os materiais de parede, as microcápsulas obtidas apresentaram solubilidade variando de 74,01% a 78,33%, valores próximo aos encontrados por Santos, Fávaro-Trindade e Grosso (2005) para microcápsulas obtidas no processo de microencapsulação de oleoresina de páprica nos agentes encapsulantes goma arábica e grânulos porosos de amido de arroz-gelatina que variaram de 60 a 70%.

Apesar de não haver diferenças significativas entre os materiais de paredes utilizados na microencapsulação, as microcápsulas que utilizaram apenas a goma arábica como agente encapsulante foram as que apresentaram maior solubilidade 78,33%, isto pode ser justificado, pelo fato da molecula da goma arábica ter uma estrutura ramificada, que leva ao seu enovelamento, proporcionando, assim, a sua maior solubilidade.

Em pesquisa desenvolvida por Landim (2008), a solubilidade do atomizado utilizando a goma arábica, maltrodextrina e goma do cajueiro como agente encapsulante foi em torno de 68%, semelhante ao encontrado neste estudo.

Cano-Chauca *et al.*, (2005) observaram que a solubilidade do atomizado resultante do suco de manga, utilizando a goma arábica ou a maltrodextrina como veículos, se apresentou em torno de 90%, valor superior ao encontrado neste estudo, esta diferença pode ser justificada por utilizar núcleos diferentes na microencapsulação.

#### **4.3.3 Eficiência da Microencapsulação**

Barbosa (2009) relatou que a eficiência da microencapsulação (% EM) está relacionada com a natureza química do recheio (núcleo) e do material de parede. De acordo com Jafari *et al.*(2008) a encapsulação para ser considerada bem sucedida deve resultar em

um pó encapsulado com um mínimo de teor de superfície nas microcápsulas e retenção máxima do material no interior do núcleo das cápsulas.

As eficiências da microencapsulação do corante natural de urucum nos materiais de parede GC, GCA e GA foram 26,93%, 31,21% e 46,14%, respectivamente. Os resultados de %EM encontrado no presente trabalho foram próximos aos encontrados por Rocha; Fávaro-Trindade; Grosso (2012) na microencapsulação de licopeno utilizando amido modificado como material de parede, e os valores da eficiência de encapsulação variaram entre 21,01 e 29,73%. Entretanto, em outros estudos, envolvendo carotenóides encapsulados, os valores encontrados foram superiores ao deste estudo. Barbosa, Borsarelli e Mercadante (2005) reportaram 86% de EM para bixina encapsulada com goma arábica/sacarose (95:5) enquanto que, em maltodextrina, a eficiência foi de 54%, aumentando para 75% quando adicionado um emulsificante (Tween 80). Shu *et al.*, (2006) obtiveram EM máxima de 82,2% para licopeno encapsulado em gelatina/sacarose (3:7). Por outro lado, valores de EM mais elevados (94-96%) foram reportados para microcápsulas de licopeno compostas por goma arábica/sacarose (4:1) (NUNES; MERCADANTE, 2007).

A eficiência inferior da microencapsulação observada neste estudo, em relação as referencias citadas, como já comentado, pode ser decorrente de falha na homogeneização das suspensões, o que pode ter comprometido a interação entre o corante e os materiais de parede e, conseqüentemente, sua incorporação quando foram aplicados nos métodos de liofilização e atomização.

Comparando as eficiências de microencapsulação do corante de urucum da GA (46,14%), com a do GC (26,93%), a menor eficiência determinada para a GC pode ser justificada, pela menor viscosidade das suas soluções aquosas e, conseqüentemente, da suspensão obtida, o que pode acarretar na mistura interna das gotículas durante a secagem, resultando na formação de uma película superficial semipermeável, a qual compromete a incorporação do núcleo, no caso o corante e a eficiência da microencapsulação (BARBOSA, 2009).

## 4.4 Testes de Estabilidade

### 4.4.1. Estabilidade das microcápsulas na presença e ausência de luz, através de parâmetros colorimétricos.

A análise de interação não identificou diferença significativa ( $p > 0,05$ ) entre os processos (atomizado e liofilizado), com as formulações U-GC, U-GCA e U-GA e o tempo de armazenamento (0, 10, 20, 30 e 40 dias), para os parâmetros colorimétricos  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$  e  $h^*$  para as amostras expostas à luz, a 25°C (Apêndice B) . Portanto, foram estudadas as análises de regressão até modelo cúbico e, em seguida, as diferenças entre os processos e as formulações pelo teste de médias (Tukey) ao nível de 5% de probabilidade.

Entre as amostras armazenadas na ausência de luz, a 25°C também não houve diferenças significativas ( $p > 0,05$ ) nas interações entre os processos (atomizado e liofilizado), com as formulações U-GC, U-GCA e U-GA e o tempo de armazenamento (0, 10, 20, 30 e 40 dias), para os parâmetros colorimétricos  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$  e  $H^*$  (Apêndice C). Portanto, estudou-se a análise de regressão até modelo cúbico e, em seguida, as diferenças entre os processos e as formulações pelo teste de médias (Tukey) ao nível de 5% de probabilidade.

#### 4.4.1.1 Estabilidade das microcápsulas na presença de luz.

Na Tabela 7 apresenta os valores das coordenadas colorimétricas durante os 40 dias de armazenamento na presença de luz.

Tabela 7. Resultados das análises colorimétricas das microcápsulas obtidos pelos dois processos (atomização e liofilização) para as formulações (UGCA, UGC e UGA), na presença de luz.

Armazenamento (dias)	Análise de cor	Atomizado			Liofilizado		
		UGCA	UGC	UGA	UGCA	UGC	UGA
0	L*	43,35±0,83	43,70±2,08	45,00±0,16	33,90±7,32	37,28±0,92	36,72±1,80
	a*	7,84±1,20	7,19±1,30	8,68±0,77	9,65±0,86	7,98±1,08	10,30±0,74
	b*	13,9±0,95	12,90±2,14	14,53±1,07	10,38±2,05	9,77±0,97	9,92±2,29
	c*	15,97±1,42	14,77±2,47	16,92±1,32	14,25±1,33	12,64±0,94	14,34±2,08
	h	60,69±2,19	60,85±1,62	59,17±0,46	46,74±7,08	50,77±5,16	43,47±4,82
10	L*	46,83±1,00	47,42±2,16	49,40±0,47	39,15±3,36	38,44±1,31	39,2±2,35
	a*	5,48±0,78	4,84±1,28	5,95±0,82	8,17±1,35	6,51±1,53	9,85±1,02
	b*	9,07±1,20	8,45±1,54	8,47±1,03	9,64±0,69	8,67±0,60	10,13±0,73
	c*	10,67±1,02	9,74±1,97	10,36±1,25	12,69±0,41	10,87±1,37	14,16±0,47
	h	58,72±5,42	60,43±2,29	54,98±0,51	49,81±6,63	53,49±4,89	45,84±4,68
20	L*	48,15±1,58	48,83±1,79	51,23±1,29	40,85±3,46	40,34±3,33	40,06±2,38
	a*	5,40±1,93	6,19±0,91	5,68±0,91	6,99±2,34	5,00±1,37	9,06±1,17
	b*	10,50±1,60	12,20±0,62	9,99±1,92	9,36±0,31	8,55±0,40	10,01±0,40
	c*	11,84±2,25	13,64±0,90	11,50±2,12	11,77±1,57	9,94±0,99	13,53±0,89
	h	63,43±5,47	63,72±1,52	60,26±0,90	54,06±9,03	60,05±6,04	48,00±3,63
30	L*	48,80±1,85	49,49±2,32	51,24±1,59	41,77±3,54	41,22±1,58	40,99±3,14
	a*	4,86±2,02	4,63±0,82	4,93±0,47	6,33±2,47	4,42±1,52	8,29±1,22
	b*	10,07±1,84	9,98±0,44	9,40±1,22	9,22±0,59	8,47±0,52	9,6±0,51
	c*	11,22±2,52	11,06±0,65	10,62±1,28	11,29±1,74	9,61±1,13	12,71±0,87
	h	65,07±5,59	65,37±3,24	62,62±1,30	56,53±9,97	62,97±6,96	49,32±4,48
40	L*	49,41±1,59	50,28±4,64	50,97±1,97	43,47±3,87	42,54±1,46	42,55±2,64
	a*	3,83±1,03	4,04±1,14	5,39±1,98	5,34±2,15	3,58±1,19	7,54±2,06
	b*	8,89±0,37	9,71±1,99	10,39±3,34	9,00±0,33	8,10±0,37	9,46±0,97
	c*	9,70±0,77	10,46±2,34	11,74±3,83	10,51±1,24	8,89±0,80	12,13±2,05
	h	66,95±4,56	67,66±2,53	62,78±1,41	59,95±10,13	66,54±6,34	51,44±5,46

Médias seguidas de desvios padrões.

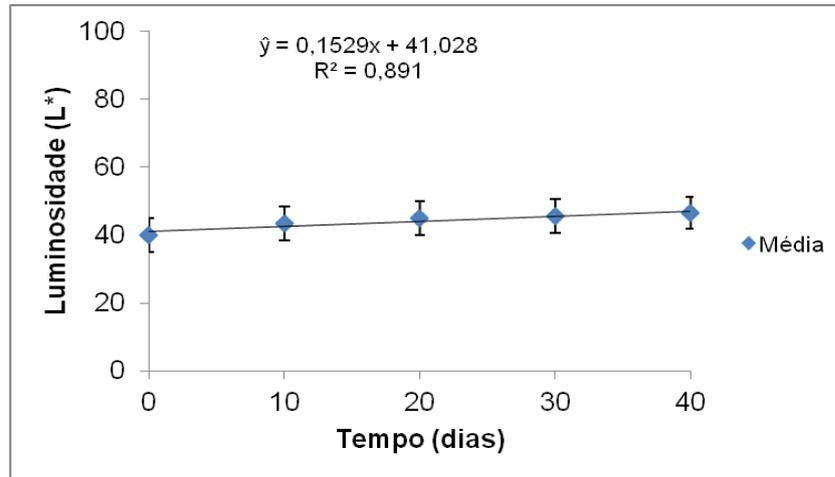
\*U-GC: Urucum- Goma do Cajueiro

\*U-GCA: Urucum-Goma do Cajueiro e Arábica (1:1)

\*U-GA: Urucum- Goma Arábica

A Figura 20 apresenta o comportamento do parâmetro colorimétrico L\* (luminosidade) em função do tempo, referente às microcápsulas na presença de luz, a 25°C, cujos valores de 39,99 a 46,54 ajustaram-se ao modelo linear, com tendência de aumento ao longo do período de armazenamento, indicando que as amostras foram tornando-se mais claras com o passar do tempo.

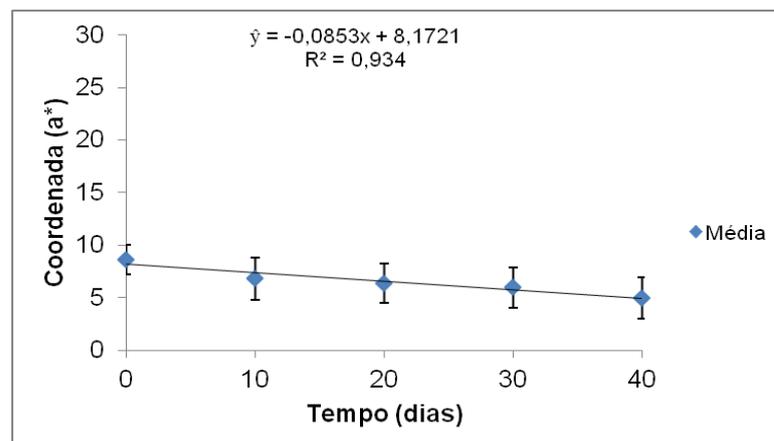
Figura 20-Comportamento da luminosidade (L) , obtido para as amostras submetidas à 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C.



Comportamento semelhante foi relatado por outros autores como Spada (2011) ao estudar a estabilidade do trans- $\beta$ -caroteno utilizando o amido de pinhão como agente encapsulante exposto à luz por 28 dias, o qual constatou que as amostras apresentaram um aumento do valor L\* em função do tempo. Nachtigall *et al.*,(2009) ao estudar a estabilidade do licopeno, exposta à luz por 78 dias, observou-se um aumento acentuado da luminosidade.

Comportamento do parâmetro colorimétrico a\* em função do tempo, referente às microcápsulas expostas à luz na temperatura de 25°C, está apresentado na Figura 21. Os dados ajustaram-se ao modelo linear, com tendência à diminuição, com valores variando de 8,61 a 4,96 ao longo do período de armazenamento. Thiago, Onwuzulu e Ramana (1993) atribuíram a redução dos valores de a\* à redução da coloração vermelha do composto encapsulado.

Figura 21- Comportamento da coordenada (a\*) , obtido para as amostra submetidas à 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C.

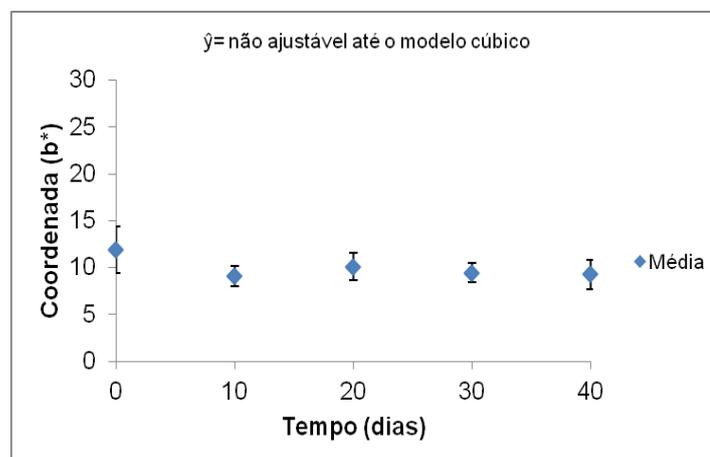


Como o valor de  $a^*$  quantifica a intensidade de vermelho, este comportamento era esperado, visto que em processo de degradação os componentes vermelhos/alaranjado que constituem os pigmentos do urucum transformam-se nos chamados compostos amarelos. Estes compostos são formados pela mistura de uma série de substâncias como os isômeros da bixina, produtos com pesos moleculares inferiores provenientes da quebra da cadeia carbônica do pigmento ou anéis aromáticos como o m-xileno (Scotter *et al.*, 1994; Constant, 1999). Portanto, o parâmetro colorimétrico  $a^*$  deve diminuir com o tempo, se estiver ocorrendo alguma degradação no corante de urucum (CONSTANT, 1999).

Vários estudos têm comprovado que o componente  $a^*$  tem sido utilizado para descrever a degradação dos carotenóides encapsulados em diferentes materiais de parede. Elizalde, Herrera e Buera (2002) avaliaram a alteração de cor, utilizando análise colorimétrica qualitativa do  $\beta$ -caroteno encapsulado em matriz de trealose/gelatina, estocado em diferentes valores de atividades de água e observaram que a coordenada de cor  $a^*$  foi a que melhor se correlacionou com a degradação do carotenóide. Prado, Buera e Elizalde (2006) utilizaram o sistema CIELab para descrever a perda de cor de  $\beta$ -caroteno nas superfícies de microcápsulas com PVP-40 estocadas em diferentes UR a 25 °C. Os autores reportaram que o parâmetro colorimétrico  $a^*$  foi o que representou melhor a degradação do  $\beta$ -caroteno durante a estocagem.

O comportamento do parâmetro colorimétrico  $b^*$  em função do tempo, para as microcápsulas expostas à luz na temperatura de 25°C, está apresentado na Figura 22, cujos valores obtidos não se ajustaram a nenhum modelo testado, com leve tendência à diminuição ao longo do período de armazenamento, com valores variando de 11,90 a 9,26.

Figura 22- Comportamento da coordenada ( $b^*$ ), obtido para as amostras submetidas à 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C.

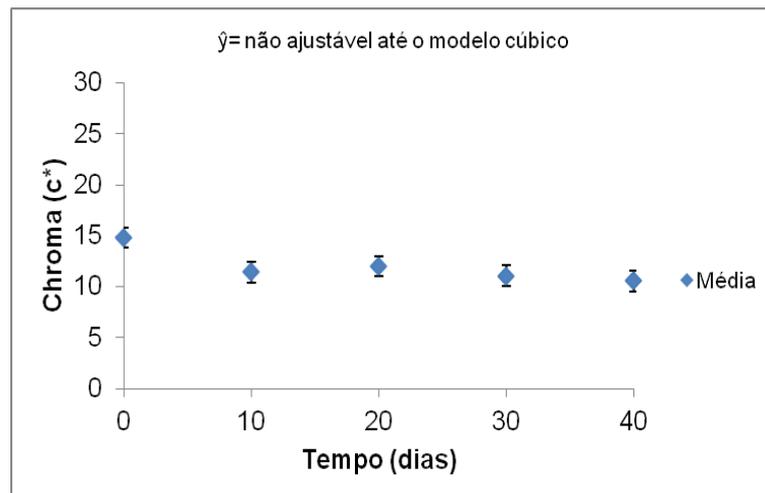


No caso de carotenóides, como anteriormente mencionado, os componentes vermelhos vão se transformando em componentes amarelos no processo degradativo. Inicialmente poderia se esperar que a diminuição da coordenada  $a^*$ , observada neste trabalho, fosse acompanhada do aumento da coordenada  $b^*$ . No entanto, observou-se uma diminuição nos valores de  $b^*$  ao longo do tempo. Esse comportamento pode ser explicado pelas diferentes taxas e vias de degradação dos pigmentos, pois ao mesmo tempo em que os compostos amarelos são formados, eles podem ser degradados e, dependendo da taxa de degradação a coordenada  $b^*$  tenderá a diminuir em uma maior ou menor velocidade.

O comportamento deste estudo foi semelhante ao realizado por Landim (2008) para as microcápsulas contendo o urucum, obtidas por atomização, utilizando os agentes encapsulantes goma de cajueiro e goma arábica, armazenados por 18 dias sob a incidência de luz, a  $25^{\circ}\text{C}$ , que também observou um decréscimo com o tempo dos valores de  $b^*$ . Constant (1999) também apresentou o mesmo comportamento de decréscimo da coordenada  $b^*$  para microcápsulas contendo bixina encapsulada em goma arábica e maltrodextrina.

O comportamento do parâmetro colorimétrico  $c^*$  em função do tempo, para as microcápsulas expostas à luz na temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ , está apresentado na Figura 23. Os valores não se ajustaram a nenhum modelo testado, com leve tendência gradativa a diminuição, ao longo do período de armazenamento.

Figura 23- Comportamento do Chroma ( $c^*$ ), obtido para as amostras submetidas à 40 dias de armazenamento na presença de luz, a  $25^{\circ}\text{C}$ .



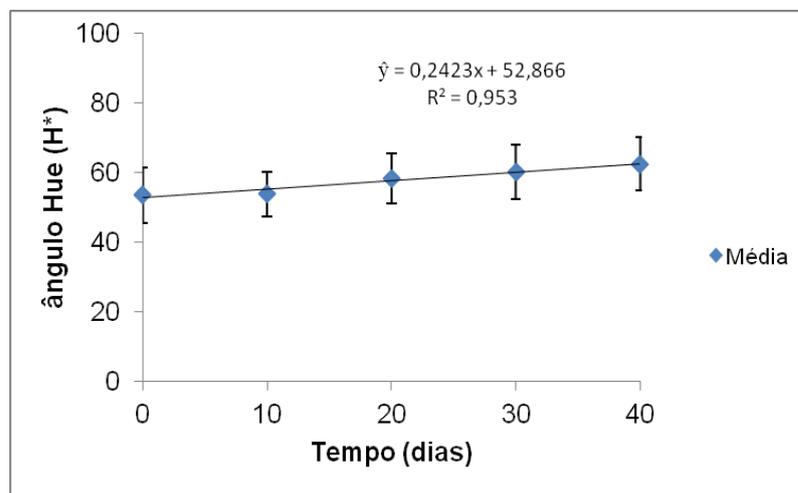
Na Figura 23 pode ser observado um declínio dos valores de Chroma, de 14,81 para 10,57, sendo uma queda acentuada nos cinco primeiros dias de armazenamento, o que é comum em pigmentos naturais expostos aos efeitos deletérios (Constant, 1999). A

diminuição da saturação da cor pode estar relacionada com a diminuição dos valores de  $a^*$  e  $b^*$ , a qual resultou na redução da percepção da cor, uma vez que o croma  $c^*$  é obtido pela relação entre esses valores.

Comportamento semelhante foi relatado por Spada (2011) ao estudar a estabilidade de microcápsulas contendo trans- $\beta$ -caroteno utilizando o amido de pinhão como agente encapsulante exposto à luz por 28 dias, o qual constatou que as amostras apresentaram um declínio do valor  $c^*$  em função do tempo, indicando perda da saturação da cor. Landim (2008) também observou o mesmo comportamento quando estudou a estabilidade de microcápsulas contendo urucum obtidas pelo processo de atomização utilizando os agentes encapsulantes goma do cajueiro e arábica, nas mesmas condições de armazenamento desse estudo.

O ângulo Hue que mede a tonalidade, no estudo realizado, aumentou linearmente durante os 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C, cujos valores ajustaram-se ao modelo linear, com tendência a aumento gradativo ao longo do período de armazenamento (Figura 24).

Figura 24- Comportamento do ângulo Hue ( $H^*$ ), obtido para as amostras submetidas a 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C.



Nos dados obtidos, o ângulo Hue  $H^*$  encontrou-se entre o ângulo  $0^\circ$  e  $90^\circ$ , faixa característica da transição das cores vermelho a amarelo. Portanto, pode-se afirmar que ocorreu mudança da coloração das amostras, uma vez que, ao final do experimento o ângulo  $H^*$  se apresentou mais próximo do valor de  $90^\circ$  (amarelo), indicando que a tonalidade das amostras tornou-se mais próxima da cor amarela. Comportamento semelhante foi relatado por Spada (2011) ao estudar a estabilidade de microcápsulas contendo trans- $\beta$ -caroteno utilizando o amido de pinhão como agente encapsulante exposto a luz por 28 dias, onde foi observado

uma mudança na tonalidade, indicando que o ângulo da matriz aumentou, conseqüentemente, adquirindo uma tonalidade amarela.

Segundo Alves *et al.*,(2008) o ângulo Hue entre 0° e 90° caracteriza a qualidade da cor de vermelho a amarelo, pode-se afirmar que ocorreu perda da coloração avermelhada das amostras pois ocorreu um acréscimo nos valores da tonalidade com o tempo, mas prevalecendo a coloração amarela.

Conforme a Tabela 8, para as amostras armazenadas sob a incidência de luz a temperatura de 25°C foram observadas diferenças significativas ( $p \leq 0,05$ ) entre os processos de microencapsulação utilizados em função do tempo de armazenamento para os parâmetros colorimétricos L\*,a\*, c\* e H\*, sendo, portanto, observada uma diferença entre os dois métodos utilizados para a microencapsulação. O processo de liofilização forneceu microcápsulas com maior estabilidade, em função do tempo de armazenamento, para a coordenada a\*. Não houve diferenças significativas ( $p > 0,05$ ), no parâmetro colorimétrico b\*, entre os processos utilizados (Tabela 8).

Tabela 8: Médias das análises colorimétricas obtidas para as amostras submetidas a 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C considerando os processos (atomização e liofilização) .

Processo	L*	a*	b*	Chroma	Hue
Atomizado	48,27 <sup>a</sup> ±2,98	5,66 <sup>a</sup> ±1,67	10,56 <sup>a</sup> ±2,30	12,01 <sup>a</sup> ±2,72	62,15 <sup>a</sup> ±4,19
Liofilizado	39,90 <sup>b</sup> ±3,57	7,27 <sup>b</sup> ±2,38	9,35 <sup>b</sup> ±1,04	11,95 <sup>a</sup> ±2,01	53,27 <sup>b</sup> ±8,55

Para cada processo independente, resultados na mesma coluna seguidos de mesma letra não são significativos ao nível de 5% no teste de Tukey.

Matioli e Rodriguez-Amaya (2002) estudaram a estabilidade de licopeno extraído de goiaba vermelha, encapsulado em matrizes de goma arábica e maltodextrina, através da atomização e liofilização, e constataram que houve diferença expressiva entre as duas técnicas, sendo que a microencapsulação por liofilização apresentou maior proteção ao licopeno. Desobry *et al.*,(1997) compararam a liofilização, atomização e a secagem em tambor na microencapsulação de  $\beta$ -caroteno, utilizando como agente encapsulante maltodextrina e constataram que a liofilização produziu microcápsulas que apresentaram menor degradação do  $\beta$ - caroteno encapsulado, durante o processo de secagem, considerando os parâmetros colorimétricos.

Conforme a Tabela 9, não houve diferenças significativas ( $p > 0,05$ ), pelo teste de Tukey, nos parâmetros colorimétricos L\* e b\*, portanto, não foi detectado influência das formulações ao longo do tempo. Já para os parâmetros colorimétricos a\*, c\* e H\* houve

diferenças significativas ( $p \leq 0,05$ ) entre as formulações. Na coordenada  $a^*$  (vermelho) as formulações U-GC e U-GA diferiram entre si, mas não diferiram com a formulação U-GCA, sendo a formulação que melhor manteve a coloração vermelha em função do tempo. No parâmetro colorimétrico  $c^*$  as formulações U-GC e U-GA, diferiram entre si, mas não diferiram com a formulação U-GCA, sendo das três formulações a que melhor conseguiu manter a saturação da cor ao longo do tempo. No parâmetro de tonalidade ( $H^*$ ) as formulações U-GC e U-GCA, não diferiram entre si, mas diferiram em relação a formulação U-GA, no entanto, para esse parâmetro, a formulação U-GA demonstrou uma menor mudança na tonalidade ao longo do tempo de armazenamento.

Para as condições e os parâmetros estudados neste tópico, a mistura goma-arábica/goma do cajueiro de uma forma geral apresentou a mesma eficiência da goma arábica pura, como material de parede. Este resultado é particularmente satisfatório, uma vez que a goma do cajueiro tem custo inferior ao da goma-arábica. O uso desta mistura é, portanto, uma alternativa, considerando o desempenho do produto final e em termos de custos.

Tabela 9: Médias das análises colorimétricas obtidas para as amostras submetidas a 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C considerando as formulações (U-GC, U-GCA e U-GA) .

Formulação	L*	a*	b*	Chroma	Hue
U-GC	43,95 <sup>a</sup> ±4,94	5,44 <sup>a</sup> ±1,73	9,68 <sup>a</sup> ±1,86	11,16 <sup>a</sup> ±2,23	61,18 <sup>a</sup> ±6,45
U-GCA	43,56 <sup>a</sup> ±5,50	6,39 <sup>ab</sup> ±2,22	10,00 <sup>a</sup> ±1,73	11,98 <sup>ab</sup> ±2,22	58,19 <sup>a</sup> ±8,58
U-GA	44,73 <sup>a</sup> ±5,63	7,57 <sup>b</sup> ±2,14	10,19 <sup>a</sup> ±2,05	12,80 <sup>b</sup> ±2,46	53,75 <sup>b</sup> ±7,39

Média seguida de desvio padrão

\*U-GC: Urucum- Goma do Cajueiro

\*U-GCA: Urucum-Goma do Cajueiro e Arábica (1:1)

\*U-GA: Urucum- Goma Arábica

Vários estudos têm demonstrado a eficiência da goma arábica frente a outros materiais de parede na proteção de diferentes ingredientes alimentícios, como as oleorresinas aromáticas, os ácidos graxos essenciais, os corantes naturais, dentre outros (WATANABE *et al.*, 2004; SANTOS, FAVARO-TRINDADE;GROSSO, 2005; KRISHNAN; BHOSALE; SINGAL, 2005; SHAIKH;BHOSALE;SINGHAL, 2006).

As microcápsulas utilizando como agente encapsulante a goma arábica, também foi mais efetiva na proteção de oleoresina de cardamon do que as de maltodextrina e de amido modificado, durante a estocagem a 25 °C (KRISHNAN; BHOSALE; SINGAL, 2005). O mesmo foi observado por Shaikh, Bhosale e Singal (2006) para oleorresina de pimenta preta encapsulada em goma arábica, que foi mais estável do que a encapsulada em amido modificado, quando estocadas a 30 °C, por 6 semanas.

Watanabe *et al.* (2004) estudando a estabilidade oxidativa do ácido araquidônico encapsulado com goma arábica ou maltodextrina a 37 °C, observou que a goma arábica foi mais efetiva na supressão da oxidação do que a maltodextrina.

#### 4.4.1.2 Estabilidade das microcápsulas na ausência de luz.

Na Tabela 10 estão apresentados os valores das coordenadas colorimétricas obtidas durante os 40 dias de armazenamento na ausência de luz.

Tabela 10. Resultados das análises colorimétricas das microcápsulas obtidas pelos dois processos (atomizado e liofilizado) com as formulações (UGCA, UGC e UGA) na ausência de luz.

Armazenamento (dias)	Análise de cor	Atomizado			Liofilizado		
		UGCA	UGC	UGA	UGCA	UGC	UGA
0	L*	42,60±1,91	43,73±1,58	44,90±0,71	37,65±1,32	37,04±1,20	37,13±1,24
	a*	7,18±0,28	7,72±1,12	8,36±0,78	9,59±1,01	7,68±1,05	9,89±1,22
	b*	12,46±0,79	13,75±1,99	13,93±1,36	10,41±1,64	9,49±1,25	9,75±3,14
	c*	14,38±0,72	15,77±2,27	16,25±1,55	14,23±0,73	12,31±1,27	14,31±2,43
	h	60,01±1,66	60,66±0,66	59,03±0,81	47,17±7,11	48,94±7,21	44,00±5,87
10	L*	42,56±1,89	44,27±2,07	45,20±1,02	37,38±1,57	37,27±1,86	37,01±2,28
	a*	7,04±0,16	7,24±0,72	8,07±0,52	10,09±1,51	7,91±1,11	11,47±0,36
	b*	12,43±0,68	13,69±1,50	14,05±0,64	10,81±0,88	9,81±1,00	11,84±1,46
	c*	14,29±0,58	15,50±1,56	16,21±0,79	14,85±0,33	13,11±1,30	16,19±1,59
	h	60,45±1,55	62,05±2,15	60,13±0,88	47,09±6,71	48,85±1,31	44,28±6,20
20	L*	43,47±2,44	44,42±1,07	45,88±1,54	36,43±1,19	37,53±1,46	37,14±2,17
	a*	7,56±0,30	7,24±1,16	8,35±0,41	10,05±1,22	7,73±1,13	12,00±0,39
	b*	13,65±1,26	14,06±1,46	14,90±0,75	10,85±1,60	9,77±1,65	12,00±2,55
	c*	15,61±1,25	15,82±1,81	17,08±0,82	14,87±0,63	12,50±1,62	17,08±1,92
	h	60,93±1,33	62,86±1,84	60,71±0,72	47,05±7,36	51,48±5,29	44,80±5,76
30	L*	44,57±2,06	46,19±1,05	46,10±1,18	37,22±1,43	37,81±1,57	36,79±2,75
	a*	7,86±0,04	7,22±0,33	8,28±0,42	10,09±1,60	7,9±1,26	11,08±0,86
	b*	14,40±0,81	14,77±0,27	15,15±0,48	10,81±1,08	9,88±1,37	11,26±2,98
	c*	16,48±0,74	16,44±0,23	17,26±0,62	14,87±0,24	12,68±1,45	15,86±2,64
	h	61,45±1,41	63,97±1,27	61,35±0,55	47,07±7,47	51,54±5,12	44,77±6,18
40	L*	45,99±2,68	45,78±2,32	46,41±1,68	36,95±1,37	37,21±2,33	36,79±2,43
	a*	8,21±0,33	7,11±1,04	8,35±0,73	10,03±1,34	7,84±1,25	11,75±0,57
	b*	15,50±1,38	14,71±1,72	15,38±1,14	10,83±1,22	9,67±1,58	11,90±2,89
	c*	17,54±1,37	16,35±1,89	17,51±1,34	14,83±0,17	12,48±1,64	16,85±2,32
	h	62,35±1,68	64,21±2,48	61,51±0,65	47,18±7,00	50,86±5,26	44,78±5,94

Médias seguidas de desvios padrões

\*U-GC: Urucum- Goma do Cajueiro

\*U-GCA: Urucum-Goma do Cajueiro e Arábica (1:1)

\*U-GA: Urucum- Goma Arábica

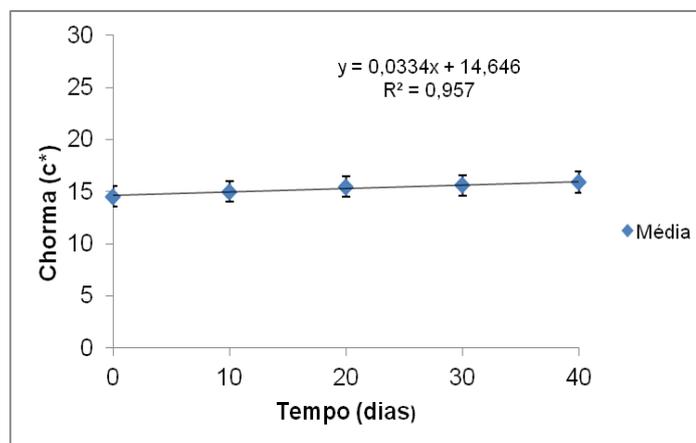
As microcápsulas acondicionadas na ausência de luz, a 25°C, ao longo do período de armazenamento apresentaram comportamento constante para os parâmetros colorimétricos L\*, a\*, b\* e H\*, com valores médios de 40,98, 8,70, 12,40 e 54,38, respectivamente. Uma hipótese desse comportamento pode ser justificada, pelo fato das amostras terem sido armazenadas e protegidas do principal efeito deletério dos carotenóides, a luz.

De acordo com o comportamento obtido para as microcápsulas armazenadas no escuro, pode-se apresentar que a degradação dos componentes vermelhos do corante ocorreu de forma mais suave, a uma velocidade próxima à de degradação dos componentes amarelos. Assim, não houve variação apreciável no valor da coordenada b\*, como sugerido por Constant (1999).

Comportamento divergente ao deste estudo foi relatado por Spada (2011) ao estudar microcápsulas contendo o  $\beta$ - caroteno encapsulado em amido, armazenadas no escuro, a 25 °C, por 28 dias, o qual apresentou para o parâmetro colorimétrico L\* um aumento, redução dos valores de a\* e um leve aumento da tonalidade (H\*) das cápsulas, em função do tempo. É necessário considerar que o material de parede foi diferente do empregado neste estudo.

O comportamento do parâmetro colorimétrico c\* em função do tempo, referente às microcápsulas acondicionadas na ausência da luz na temperatura de 25°C, está apresentado na Figura 25, cujos valores se ajustaram ao modelo linear, com tendência a um leve aumento ao longo do período de armazenamento.

Figura 25 - Comportamento do Chroma (c\*), obtida nas amostras submetidas a 40 dias de armazenamento na ausência de luz, a 25°C.



Na Figura 25 pode ser observado um leve acréscimo dos valores de Chroma de 14,54 para 15,93, durante os 40 dias de armazenamento na ausência de luz. Este resultado

indica que ocorreu um leve aumento da saturação das cores da bixina do corante de urucum encapsulado, possivelmente devido à eficiência dos materiais de parede na microencapsulação do corante em estudo.

De acordo com a Tabela 11 houve diferenças significativas ( $p \leq 0,05$ ), pelo teste de Tukey, para todos os parâmetros da análise colorimétrica, portanto, sendo detectada a influência dos métodos aplicados na obtenção das microcápsulas, nesses parâmetros, ao longo do armazenamento. O processo de microencapsulação por liofilização foi o que manteve melhor a coloração, saturação da cor e a tonalidade da bixina do corante de urucum ao longo do período de armazenamento, provavelmente por este método de microencapsulação resultar em microcápsulas com diâmetros maiores,  $20\mu\text{m}$ , quando comparadas às microcápsulas obtidas por atomização, tendo, portanto, uma menor superfície de contato entre o corante e o oxigênio, dificultando a possibilidade de reação.

Tabela 11: Médias das análises colorimétricas obtidas para as amostras submetidas a 40 dias de armazenamento na ausência de luz, a  $25^\circ\text{C}$  considerando os processos (atomização e liofilização)

Processo	L*	a*	b*	Chroma	Hue
Atomizado	$44,80^a \pm 1,93$	$7,72^a \pm 0,74$	$14,18^a \pm 1,33$	$16,16^a \pm 1,44$	$61,45^a \pm 1,84$
Liofilizado	$37,16^b \pm 1,54$	$9,67^b \pm 1,76$	$10,61^b \pm 1,78$	$14,47^b \pm 2,02$	$47,32^b \pm 5,67$

Para cada processo independente, resultados na mesma linha seguidos de mesma letra não são significativos ao nível de 5% no teste de Tukey

A técnica de liofilização também foi utilizada por Elizalde, Herra e Buera(2002) na microencapsulação de  $\beta$ -caroteno com  $\alpha$ -D-glucopiranosil-(1,1)- $\alpha$ -D-lucopiranosídeo/gelatina quando também obtiveram uma microencapsulação eficiente. Por outro lado, Anwar e Kunz (2011) mostraram que estabilidade de microcápsulas contendo elevada quantidade de Ômega-3 utilizando o método de Granulação de pulverização (SG) produzia microcápsulas mais estáveis, quando comparadas às obtidas através do método de liofilização, considerando que, o método SG não usa nenhum calor ou temperatura muito baixa de secagem no seu processo.

Conforme a Tabela 12, não ocorreu diferença significativa ( $p > 0,05$ ) para a luminosidade (L\*), coordenada (b\*) e ângulo Hue(H\*) entre as três formulações, indicando que os materiais de paredes não afetaram esses parâmetros ao longo do período de armazenamento. Já a coordenada (a\*) e o Chroma (c\*) apresentaram diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ), sendo os maiores valores observados para a formulação que apenas utilizou a goma arábica como material de parede. Apesar de a goma arábica ter demonstrado uma melhor

proteção do composto encapsulado, considerando o parâmetro colorimétrico  $a^*$ , não se pode descartar a possibilidade da utilização da goma do cajueiro como material de parede para o corante de urucum, pois a mistura goma-arábica/goma do cajueiro mostrou eficiência semelhante à da goma-arábica pura.

Tabela12: Médias das análises colorimétricas obtidas para as amostras submetidas à 40 dias de armazenamento na ausência de luz, a 25°C, considerando as formulações (U-GC, U-GCA e U-GA).

Formulações	L*	a*	b*	Chroma	ângulo Hue
U-GC	41,12 <sup>a</sup> ±4,13	7,55 <sup>a</sup> ±0,92	11,96 <sup>a</sup> ±2,59	14,29 <sup>a</sup> ±2,18	56,54 <sup>a</sup> ±7,21
U-GCA	40,48 <sup>a</sup> ±3,87	8,77 <sup>b</sup> ±1,50	12,21 <sup>a</sup> ±1,98	15,19 <sup>b</sup> ±1,21	54,07 <sup>a</sup> ±8,30
U-GA	41,33 <sup>a</sup> ±4,70	9,76 <sup>c</sup> ±1,69	13,02 <sup>a</sup> ±2,48	16,46 <sup>b</sup> ±1,70	52,54 <sup>a</sup> ±8,91

Média seguida de desvio padrão

\*U-GC: Urucum- Goma do Cajueiro

\*U-GCA: Urucum-Goma do Cajueiro e Arábica (1:1)

\*U-GA: Urucum- Goma Arábica

Matioli e Rodríguez-Amaya (2002) avaliaram a estabilidade de licopeno encapsulado com GA ou GA/MD 20 DE estocado sob luz fluorescente (intensidade de luminosidade não informada) e no escuro à temperatura ambiente, sendo que a mistura GA/MD foi a mais eficiente na proteção do licopeno.

Krishnan, Kshirsagar e Singhal (2005) avaliando a estabilidade de cardamomo de oleoresina armazenada a 25°C, cuja condição de luminosidade não foi informada, mas constataram que a goma arábica foi o melhor material de parede comparado com a maltodextrina e amido modificado. Entretanto, em outros estudos a goma arábica não mostrou muita eficiência na proteção do composto encapsulado, como na encapsulação de óleo essencial de laranja, onde o amido modificado apresentou maior retenção do óleo quando comparado à goma arábica (ABURTO *et al.*, 1998; ASCHERI *et al.*, 2003).

Soottitantawat *et al.* (2005) encapsularam limoneno por atomização e a maior estabilidade foi obtida utilizando-se amido modificado como agente encapsulante, em comparação com goma arábica e maltodextrina.

#### 4.4.2 Determinação do teor de bixina do corante natural de urucum

A análise de interação não detectou diferenças significativas ( $p > 0,05$ ) entre os processos (atomização e liofilização), as formulações U-GC, U-GCA e U-GA e o tempo de

armazenamento (0, 10, 20, 30 e 40 dias) para quantificação de bixina total e superficial nas amostras armazenadas na presença e ausência de luz, a 25°C. Portanto foram estudados a análise de regressão até modelo cúbico e, em seguida estudou-se as diferenças entre os processos e as formulações pelo teste de médias (Tukey) ao nível de 5% de probabilidade.

#### 4.4.2.1 Quantificação do teor de bixina total e superficial na presença de luz

A Tabela 13 mostra os resultados da quantificação de bixina nas microcápsulas obtidas (U-GCA, U-GC e U-GA), pelos processos de atomização e liofilização na presença de luz.

Tabela 13: Resultados da quantificação de bixina nas microcápsulas obtidas pelos processos de atomizado e liofilizado com as formulações (UGCA, UGC e UGA) na presença de luz.

<b>Bixina Total na presença de luz</b>						
Armazenamento (dias)	Atomizado			Liofilizado		
	UGCA	UGC	UGA	UGCA	UGC	UGA
0	22,20±2,80	26,70±3,89	26,98±4,86	24,83±5,87	12,40±3,40	29,78±11,42
10	15,54±1,99	14,40±2,18	16,89±0,62	14,55±7,72	10,96±3,41	22,53±13,25
20	12,81±1,80	11,57±2,74	12,91±0,61	15,39±7,52	9,31±2,34	19,18±7,17
30	10,01±0,96	9,35±2,09	9,04±0,62	13,84±6,58	8,11±2,01	15,97±9,42
40	6,81±1,76	6,70±0,73	6,52±1,44	9,70±3,73	5,31±0,82	13,91±6,03

<b>Bixina Superficial na presença de luz</b>						
Armazenamento (dias)	Atomizado			Liofilizado		
	UGCA	UGC	UGA	UGCA	UGC	UGA
0	20,74 ±2,02	18,84 ±0,48	17,79 ±1,52	10,96± 5,70	9,37 ±2,69	12,44 ±5,49
10	12,13±1,22	10,87 ±0,72	10,68± 0,18	6,98± 4,31	4,69± 0,41	9,24± 6,04
20	8,43 ±0,17	7,91 ±0,99	6,59±0,62	7,79 ±4,66	4,55± 1,78	7,77± 3,88
30	8,11± 0,65	8,60± 0,80	7,92 ±0,34	6,25 ±3,54	3,05± 0,77	7,60 ±6,35
40	6,93± 0,56	5,46 ±0,83	5,77 ±1,05	6,61 ±4,38	3,26± 1,14	7,56 ±5,19

Médias seguidas de desvios padrões

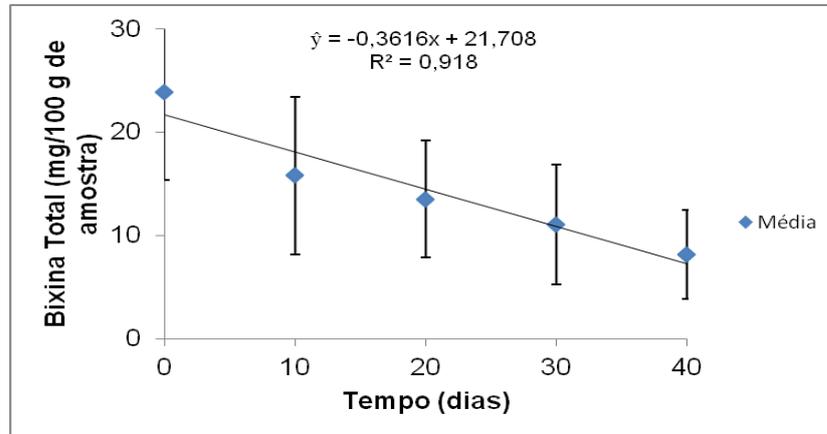
\*U-GC: Urucum- Goma do Cajueiro

\*U-GCA: Urucum-Goma do Cajueiro e Arábica (1:1)

\*U-GA: Urucum- Goma Arábica

Os valores de bixina total do corante de urucum nas microcápsulas armazenadas na presença de luz a 25°C apresentaram diferenças significativas ( $p \leq 0,05$ ) em função do tempo de armazenamento. Os valores ajustaram-se ao modelo linear, obedecendo a uma tendência geral de queda (FIGURA 26).

Figura 26- Bixina Total do corante de urucum (mg/100g de amostra), obtido nas amostras submetidas a 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C.



Quando armazenada sob a incidência de luz a 25°C, a bixina encapsulada teve seu teor reduzido de 23,85 para 8,16 mg/ 100 g de amostra, degradando 65,79% do pigmento durante os 40 dias de armazenamento. A redução do teor de bixina total, ao longo do tempo, reflete a degradação provocada pela luz, no produto.

Tornou-se difícil a comparação dos comportamentos ao longo do tempo com outros estudos, visto que diferentes materiais de parede, diferentes técnicas e diversas condições de armazenamento são testados para encapsular os carotenóides.

Varios autores observaram comportamento divergente ao desse estudo como Blanch *et al.*,(2007) ao estudarem licopeno encapsulado em ciclodextrina/ onde verificou que após 6 meses o complexo  $\beta$ -ciclodextrina/licopeno era muito estável à temperatura ambiente, na presença de luz e em condições aeróbicas. Shu *et al.*, (2006) avaliaram a estabilidade de microcápsulas de licopeno em gelatina e sacarose obtidas pelo processo de atomização, armazenadas a 0°C em sacos plásticos transparentes e constataram que houve uma perda de apenas de 15% após 28 dias.

De acordo com a Tabela 14, os teores de bixina total do corante de urucum em relação aos processos (atomização e liofilização) utilizados na microencapsulação, não apresentaram diferenças significativas ( $p > 0,05$ ), portanto os tipos de processos empregados na microencapsulação não influenciaram degradação do corante ao longo do armazenamento. Considerando as três formulações foram observadas diferenças significativas ( $p \leq 0,05$ ) ao longo do tempo de armazenamento. As amostras U-GCA e U-GA apresentaram maiores valores de bixina total do corante de urucum. O menor teor de corante determinado para a formulação U-GC, pode ser justificado pela considerada ramificação da estrutura da goma do cajueiro, o que pode ter dificultando a retenção do corante no seio da microcápsula.

Tabela 14: Médias de bixina total do corante de urucum (mg/100 g de amostra) obtidas nas amostras submetidas à 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C considerando os processos (atomização e liofilização) e com as formulações (U-GC,U-GCA e U-GA).

Processo		Formulação		
Atomizado	Liofilizado	U-GC	U-GCA	U-GA
13,89 <sup>a</sup> ±6,99	15,06 <sup>a</sup> ±9,56	11,50 <sup>a</sup> ±6,34	14,56 <sup>ab</sup> ±7,19	17,37 <sup>b</sup> ±10,20

\*Médias seguidas pela mesma letra na mesma linha entre os processos e as formulações, separadamente, não diferem entre si, pelo teste de TuKey ao nível 5% de probabilidade ( $p > 0,05$ ).

\*U-GC: Urucum- Goma do Cajueiro

\*U-GCA: Urucum-Goma do Cajueiro e Arábica

\*U-GA: Urucum- Goma Arábica

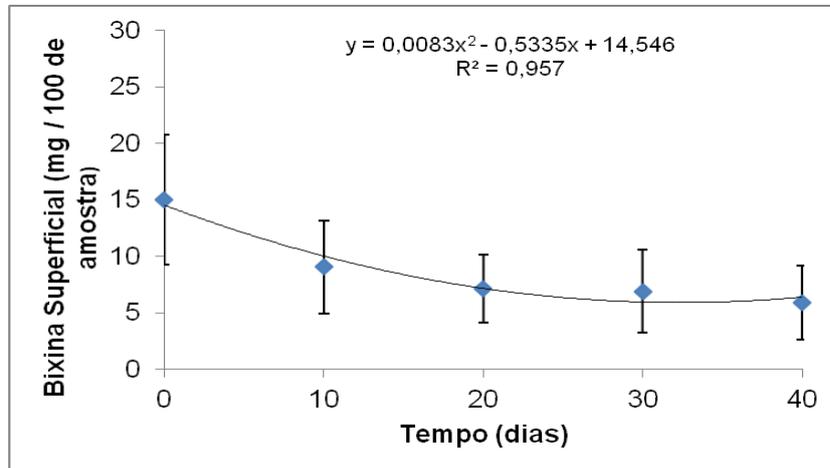
Resultados divergentes ao desse estudo foram observados por Riguetto (2004) ao estudar a estabilidade do suco de acerola verde microencapsulado por atomização e liofilização. As microcápsulas foram preparadas a partir de diferentes proporções de suco de acerola verde com maltodextrina e goma arábica como materiais de parede. Os encapsulados produzidos apresentaram uma retenção de 65 a 80% de vitamina C, sendo que as microcápsulas obtidas pelo processo de atomização demonstraram uma maior retenção desse micronutriente.

Krishnan, Kshirsagar e Singhal (2005) avaliando a estabilidade de cardamomo de oleoresina armazenada a 25°C, constataram que a goma arábica foi o melhor material de parede comparado com maltodextrina e amido modificado, considerando que os autores não citaram a condição de luminosidade, o mesmo foi observado por Watanabe *et al.* (2004) ao estudarem a estabilidade oxidativa do ácido araquidônico encapsulado em goma arábica ou maltodextrina a 37 °C, observaram que a goma arábica foi mais efetiva na supressão da oxidação do que a maltodextrina. Entretanto, em estudo realizado por Rascón *et al.*,(2011) a goma arábica não mostrou muita eficiência na retenção dos carotenóides de páprica oleoresina usando goma arábica e proteína isolada de soja como materiais de parede. Os autores constataram que a proteína isolada de soja mostrou melhor proteção contra a oxidação de oleoresina nas microcápsulas, mesmo em altas atividades de água, não sendo observado danos das cápsulas, diferentemente da atuação da goma arábica como material de parede que, à medida que foi aumentando a atividade de água, as microcápsulas tornaram-se incapaz de manter sua integridade.

Para os valores de bixina superficial do corante de urucum das microcápsulas armazenadas na presença de luz a 25°C, foram observadas diferenças significativas ( $p \leq 0,05$ )

em função do tempo de armazenamento. Os valores ajustaram-se ao modelo quadrático, obedecendo a uma tendência geral de queda (Figura 27).

Figura 27- Bixina superficial do corante de urucum (mg/100g de amostra), obtido nas amostras submetidas à 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C.



A degradação da bixina superficial do corante de urucum (não encapsulada) na presença de luz, foi evidenciada pela redução do teor de 15,02 para 5,93 mg/ 100 g de amostra, correspondendo a 60,52% de degradação do corante durante os 40 dias de estocagem. Segundo Spada (2011), o composto não encapsulado degrada com maior facilidade, afinal está exposto à condição ambiental, podendo sofrer reação deteriorante, como a oxidação.

Os resultados obtidos indicam que os materiais de parede utilizados não evitam a ação degradativa da luz na estabilidade do núcleo. A bixina encapsulada em goma arábica e goma do cajueiro, isoladamente, apresentou velocidade similar de degradação do composto não encapsulado, o que indica que grande parte do composto está presente na superfície, comprovando que os metrios de parede utilizados não tiveram tanta capacidade de formar filme, provalvelmente por uma falta de uma homogeneização eficiente.

Comportamento semelhante foi observado por Matioli e Rodríguez-Amaya (2002) que avaliaram a estabilidade de licopeno encapsulado com GA ou GA/MD 20 DE estocado sob luz fluorescente (intensidade de luminosidade não informada) e constataram que a degradação de maior velocidade correspondia à do licopeno da superfície da microcápsulas, ou seja, do composto não encapsulado, comparado ao licopeno encapsulado, comprovando que a luz exerce participação efetiva na degradação do composto.

Comportamento divergente foi relatado por Wagner e Warthesen (1995) quando estudaram a estabilidade do suco de cenoura encapsulado em maltodextrina de diferentes DE

através de spray dried, sendo observado que a exposição à luz não acelerou a degradação do  $\alpha$ - e  $\beta$ -caroteno superficial.

Conforme a Tabela 15 os teores de bixina superficial de corante de urucum, considerando os processos utilizados na microencapsulação apresentaram diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ), sendo que o processo de atomização que proporcionou uma menor retenção do corante nas microcápsulas, provavelmente por resultar em um pó com microcápsulas com tamanhos menores,  $2\mu\text{m}$ , promovendo assim uma maior difusão do núcleo para o exterior da microcápsula.

Considerando as três formulações não houve diferenças significativas ( $p > 0,05$ ), pelo teste de Tukey, para o teor de bixina superficial do corante de urucum, não sendo, portanto, detectada influência dos diferentes materiais de parede utilizados nas formulações, nos teores de bixina ao longo do armazenamento.

Tabela 15: Médias de bixina superficial corante de urucum (mg/100 g de amostra) obtidas nas amostras submetidas à 40 dias de armazenamento na presença de luz, a  $25^\circ\text{C}$  considerando os processos (atomização e liofilização) e com as formulações (U-GC, U-GCA e U-GA).

Processo		Formulação		
Atomizado	Liofilizado	U-GC	U-GCA	U-GA
10,45 <sup>a</sup> ±4,85	7,20 <sup>b</sup> ±4,98	7,65 <sup>a</sup> ±4,75	9,49 <sup>a</sup> ±5,42	9,33 <sup>a</sup> ±5,25

\*Médias seguidas pela mesma letra na mesma linha entre os processos e as formulações, separadamente, não diferem entre si, pelo teste de TuKey ao nível 5% de probabilidade ( $p > 0,05$ ).

\*U-GC: Urucum- Goma do Cajueiro

\*U-GCA: Urucum-Goma do Cajueiro e Arábica

\*U-GA: Urucum- Goma Arábica

Considerando os processos de microencapsulação, resultados semelhantes ao desse estudo foram obtido por Desobry *et al.* (1997) ao compararem o efeito de diferentes técnicas de microencapsulação (spray-drying, liofilização e tambor rotativo) na retenção e estabilidade de  $\beta$ -caroteno microencapsulado em maltodextrina (25 DE). Os autores observaram que as microcápsulas obtidas por spray-drying foram menos estáveis às condições de estocagem, devido produzir microcápsulas de menor tamanho e, durante a estabilidade, apresentarem maior quantidade de carotenóide superficial, quando comparadas às obtidas por tambor rotativo e liofilização.

Com relação às formulações, resultados semelhantes ao desse estudo foram observados por Pagani (2010) quando encapsulou suco de acerola em maltodextrina e goma arábica através do processo de atomização e observou que os materiais de parede utilizados,

não promoveu diferenças no teor de composto encapsulado, analisado na presença ou ausência de luz, durante o período de 90 dias de armazenamento.

#### 4.4.2.2 Quantificação do teor de bixina total e superficial na ausência de luz

Os resultados da quantificação de bixina total nas microcápsulas, obtidas por atomização e liofilização, nas três formulações trabalhadas, na ausência de luz, são mostrados na Tabela 16.

Tabela 16: Resultados da quantificação de bixina total nas microcápsulas obtidas pelos dois processos (atomizado e liofilizado) com as formulações (UGCA, UGC e UGA) na ausência de luz.

<b>Bixina Total na ausência de luz</b>						
Armazenamento (dias)	Atomizado			Liofilizado		
	UGCA	UGC	UGA	UGCA	UGC	UGA
0	22,20±2,80	26,70±3,89	26,98±4,86	24,83±5,87	12,40±3,40	29,78±11,42
10	18,71±2,22	14,57±1,40	14,44±0,94	17,77± 5,54	9,56± 0,93	26,86±12,98
20	17,63±2,52	14,95±1,97	18,58±1,26	19,21 ±8,91	12,01± 2,95	25,46±12,92
30	15,25±4,07	14,54±1,94	17,28±1,00	15,63 ±4,98	6,19 ±1,47	19,50±15,19
40	15,76±2,49	14,46±1,69	16,52±0,77	16,12± 6,32	9,49 ±1,57	24,98 ±13,64

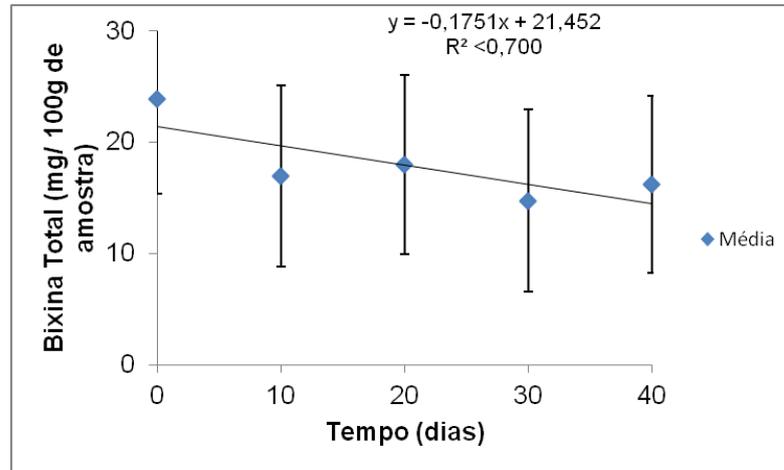
  

<b>Bixina Superficial na ausência de luz</b>						
Armazenamento (dias)	Atomizado			Liofilizado		
	UGCA	UGC	UGA	UGCA	UGC	UGA
0	20,74±2,02	18,84±0,48	17,79±1,52	10,96±5,70	9,37±2,69	12,44±5,49
10	13,48±2,30	12,55±1,35	11,54±1,96	14,70±7,21	11,63±4,82	14,21±7,11
20	11,84±1,71	11,99±2,32	11,02±0,54	16,09±8,97	6,95±1,08	11,67±4,15
30	13,91±1,28	12,69±1,40	12,28±0,63	9,65±3,14	6,03±0,47	11,67±5,83
40	13,12±0,88	12,23±1,94	11,72±0,51	12,78±5,43	8,15±0,21	13,28±6,62

Médias seguidas de desvios padrões

Para os valores de bixina total do corante de urucum das microcápsulas armazenadas na presença de luz, a 25°C, foram observadas diferenças significativas ( $p \leq 0,05$ ) em função do tempo de armazenamento. Os valores ajustaram-se ao modelo linear, obedecendo a uma tendência geral de uma diminuição (Figura 28).

Figura 28- Bixina total do corante de urucum (mg/100g de amostra), obtidas nas amostras submetidas à 40 dias de armazenamento na ausência de luz, a 25°C.



Quando as microcápsulas foram armazenadas na ausência de luz a 25°C, a bixina encapsulada mostrou-se mais estável ao longo do armazenamento quando comparado aos resultados obtidos para as amostras submetidas à luminosidade, degradando apenas 32% do seu conteúdo, decrescendo de 23,85 para 16,22 mg / 100 g de amostra, durante os 40 dias de estocagem. A percentagem de degradação foi duas vezes menor que a observada na presença de luz.

Comportamento semelhante ao desse estudo foi observado por Spada (2011) ao estudar a cinética de degradação das cápsulas expostas à luz e armazenadas no escuro, o qual concluiu que a ação da luz aumentou consideravelmente a degradação do  $\beta$ -caroteno encapsulado em amido de pinhão, quando comparada ao encontrado nas amostras armazenadas no escuro, com menor taxa de degradação. O mesmo ocorreu quando Matioli e Rodríguez-Amaya (2002) encapsularam licopeno em goma arábica e maltrodextrina através de liofilização, ao quais encontraram um tempo de vida de 13 dias, referente à estabilidade do licopeno, quando armazenadas as microcápsulas, no escuro, quando comparado à estabilidade obtida na presença de luz, que foi de 10 dias à temperatura ambiente.

Comportamento divergente foi obtido por Matioli e Rodríguez-Amaya (2003) ao encapsular licopeno em  $\gamma$ -ciclodextrina, visto que o pigmento se manteve estável durante os 40 dias de armazenamento, tanto na presença como na ausência de luz, em ambientes com temperaturas variando de 25 a 35°C, indicando que a luz não foi um efeito deletério neste estudo, considerando todas as condições trabalhadas.

Conforme a Tabela 17, os teores de bixina total do corante de urucum considerando os processos utilizados na microencapsulação, não apresentaram diferenças

significativas ( $p > 0,05$ ), podendo colocar que apesar de utilizar no processo de atomização o aquecimento na microencapsulação, esse não foi o principal fator para a degradação do composto, mas sim o tamanho das microcápsulas. Porém, entre as formulações houve diferenças significativas ( $p \leq 0,05$ ) ao longo do tempo de armazenamento, sendo as formulações U-GCA e U-GA as que apresentaram os maiores teores do corante.

Tabela 17: Médias de bixina total de corante de urucum (mg/100 g de amostra) obtidas nas amostras submetidas à 40 dias de armazenamento na ausência de luz, a 25°C através dos processos (atomização e liofilização) e com as formulações (U-GC, U-GCA e U-GA).

Processo		Formulação		
Atomizado	Liofilizado	U-GC	U-GCA	U-GA
17,90 <sup>a</sup> ±4,85	17,99 <sup>a</sup> ±11,22	13,50 <sup>a</sup> ±5,76	18,31 <sup>b</sup> ±5,91	22,04 <sup>b</sup> ±10,98

\*Médias seguidas pela mesma letra na mesma linha entre os processos e as formulações não diferem entre si, pelo teste de TuKey ao nível 5% de probabilidade ( $p > 0,05$ ).

\*U-GC: Urucum- Goma do Cajueiro

\*U-GCA: Urucum-Goma do Cajueiro e Arábica

\*U-GA: Urucum- Goma Arábica

De acordo com Riguetto (2004) os processos de atomização e liofilização são os processos que operam em diferentes regimes de tempo e temperatura, podendo resultar em produtos com diferentes características, como foi constatado por Desobry *et al.*, (1997), que compararam a encapsulação de  $\beta$ - caroteno por esses processos. Segundo os autores, quanto ao aspecto morfológico, a atomização resultou em microcápsulas esféricas, com alta taxa de superfície/volume, ou seja, uma grande quantidade de pequenas esferas, o que pode ter favorecido a oxidação do  $\beta$ - caroteno. A liofilização foi o processo que proporcionou menor perda de  $\beta$ - caroteno, 8% sendo que atomização foi o processo que proporcionou maior perda, que foi 11%, resultados diferentes aos do presente estudo.

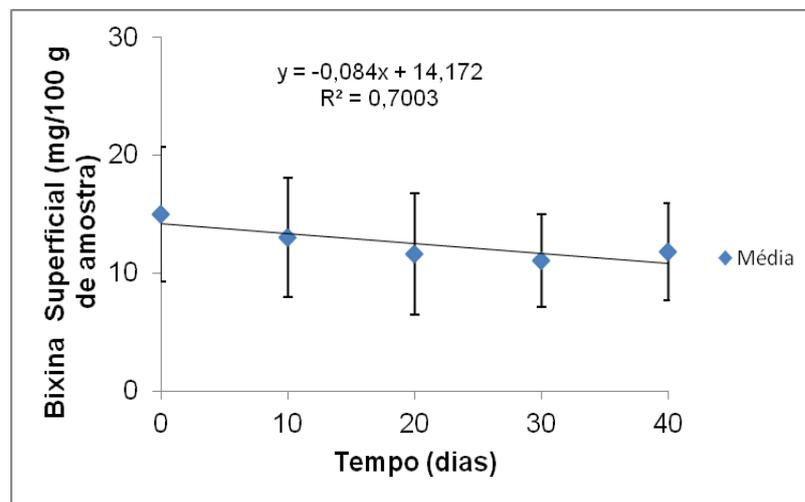
Tais resultados podem ser justificados por uma possível maior capacidade de retenção do corante promovido pela goma arábica como material de parede, levando a uma menor difusão do núcleo para fora das microcápsulas e, conseqüentemente, uma menor oxidação do pigmento de uma forma geral. Esse fato deve ter relação com a estrutura mais ramificada da goma do cajueiro que pode levar a uma maior dificuldade comparando com a goma arábica, na retenção do corante no seio da microcápsula.

Minemoto *et al.*, (2002) reportaram que ácido linoléico encapsulado com goma arábica foi mais estável que quando encapsulado com maltodextrina. Apesar da importância da goma arábica como material de parede, sua maior limitação é o elevado custo e a constante

flutuação de seu preço (Madene *et al.*, 2006), sendo necessário o emprego de materiais alternativos menos dispendiosos, como o amido, goma do cajueiro, maltodextrinas ou sacarose.

Para os valores de bixina superficial do corante de urucum nas microcápsulas armazenadas na ausência de a 25°C, foram observadas diferenças significativas ( $p \leq 0,05$ ) em função do tempo de armazenamento. Os valores ajustaram-se ao modelo linear, obedecendo a uma leve queda (Figura 29).

Figura 29- Bixina superficial do corante de urucum (mg /100g de amostra) obtidas nas amostras submetidas à 40 dias de armazenamento na ausência de luz, a 25°C.



A degradação da bixina superficial do corante de urucum (não encapsulada) protegida da luz, teve seu teor reduzido de 15,02 a 11,81 mg/ 100 g de amostra, o que corresponde a uma degradação de 20,90% do corante durante os 40 dias de estocagem. Na presença de luz essa degradação foi 60,52% , ou seja, três vezes maior.

Comportamento semelhante ao desse estudo foi observado por Mاتيoli e Rodríguez-Amaya (2002) quando avaliaram a estabilidade de licopeno encapsulado com GA ou GA/MD 20 DE estocado sob luz fluorescente (intensidade de luminosidade não informada) e no escuro, utilizando os processos de atomização e liofilização. Os resultados demonstraram que em todos os tratamentos as microcápsulas armazenadas no escuro foram as que apresentaram maior tempo de vida, ou seja, maior estabilidade, confirmando a influência da luz na degradação do composto. E em outro estudo de estabilidade o comportamento foi divergente ao da atual pesquisa, pois para suco de cenoura encapsulado em maltodextrina de diferentes ED através de spray dried, a exposição à luz não acelerou a degradação do  $\alpha$ - e  $\beta$ -

caroteno, sendo o oxigênio e temperaturas elevadas considerando os responsáveis pela degradação dos carotenóides (WAGNER; WARTHESEN, 1995).

Barbosa e Mercadante (2008) estudando a estabilidade das microcápsulas de bixina em diferentes matrizes alimentícias, na presença e ausência de luz, constataram que a perda do carotenóide foi mais acentuada sob luminosidade do que no escuro, sendo a armazenada no escuro 2 a 3 vezes mais estável do que a expostas à luz, comportamento semelhante ao deste estudo, onde os resultados obtidos confirmam o efeito deletério da luz sobre o corante, independente do método de microencapsulação, do tipo de material de parede e do sistema-modelo empregado utilizados na preparação das microcápsulas.

De acordo com a Tabela 18, os teores de bixina superficial do corante de urucum considerando os processos utilizados na microencapsulação, apresentaram diferenças significativas ( $p \leq 0,05$ ), sendo que o processo de atomização que apresentou maiores valores de bixina superficial, ou seja, proporcionou uma menor retenção do corante ao longo do tempo de armazenamento, devido, provavelmente, por resultar microcápsulas com menor diâmetro, proporcionando portanto uma maior difusão do núcleo através da parede. Entre as formulações também houve diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ), sendo que a formulação U-GC mostrou menores valores de bixina superficial ( $11,04 \pm 4,14$ ), enquanto a formulação U-GCA mostrou maior conteúdo superficial ( $13,72 \pm 5,60$ ).

Tabela 18: Médias de bixina superficial do corante de urucum (mg/100 g de amostra) obtida nas amostras submetidas a 40 dias de armazenamento na ausência de luz, a 25°C considerando os processos (atomização e liofilização) e as formulações (U-GC, U-GCA e U-GA).

Processo		Formulação		
Atomizado	Liofilizado	U-GC	U-GCA	U-GA
13,71 <sup>a</sup> ±3,26	11,30 <sup>b</sup> ±5,98	11,04 <sup>a</sup> ±4,14	13,72 <sup>b</sup> ±5,60	12,76 <sup>ab</sup> ±4,75

\*Médias seguidas pela mesma letra na mesma linha entre os processos e as formulações não diferem entre si, pelo teste de TuKey ao nível 5% de probabilidade ( $p > 0,05$ ).

\*U-GC: Urucum- Goma do Cajueiro

\*U-GCA: Urucum-Goma do Cajueiro e Arábica

\*U-GA: Urucum- Goma Arábica

Sutter, Buera e Elizalde (2007) reportaram que  $\beta$ -caroteno encapsulado com manitol, utilizando o processo de liofilização para obter as microcápsulas apresentou um bom percentual de retenção, ou seja, menor quantidade de  $\beta$ - caroteno superficial após estocagem em diferentes umidades relativas por 21 dias, justificando pelo tamanhos das microcápsulas serem maiores dos tamanhos das produzidas pela atomização.

Os resultados obtidos por Krishnan, Bhosale e Singhal (2005) indicaram a goma arábica como melhor material de parede para encapsulação de cardamomo oleorresina em

comparação com os materiais de parede, maltodextrina e amido modificado, durante a estocagem a 25 °C.

#### **4.4.3 Estabilidade das microcápsulas em solução-tampão (sistema modelo) na ausência e presença de luz, através dos parâmetros colorimétricos .**

A análise de interação não detectou diferença significativa ( $p > 0,05$ ) entre os processos (atomizado e liofilizado), as formulações U-GC, U-GCA e U-GA e o tempo de armazenamento (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40 dias) para os parâmetros colorimétricos  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$  e  $H^*$  das amostras em solução-tampão (sistema modelo) expostas a luz, a 25°C. Portanto, foram estudadas as diferenças entre os processos e as formulações pelo teste de médias (Tukey) ao nível de 5% de probabilidade.

Para as amostras em solução-tampão (sistema modelo) armazenadas na ausência de luz, a 25°C não foram detectadas diferenças significativas ( $p > 0,05$ ) para os parâmetros colorimétricos  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $c^*$  e  $H^*$ , estudando-se as diferenças entre os processos e as formulações pelo teste de médias (Tukey) ao nível de 5% de probabilidade. Para o parâmetro colorimétrico  $b^*$ , houve diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) entre os processos (atomizado e liofilizado), as formulações U-GC, U-GCA e U-GA e o tempo de armazenamento (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40 dias), assim realizou-se o teste de medias (Tukey) ao nível de 5% de probabilidade, separadamente, para os processos e as formulações.

##### *4.4.3.1 Estabilidade das microcápsulas em solução-tampão (sistema modelo) na presença de luz.*

Na Tabela 19 estão apresentados os valores das coordenadas colorimétricas durante os 40 dias de armazenamento na presença de luz, para todos os materiais obtidos.

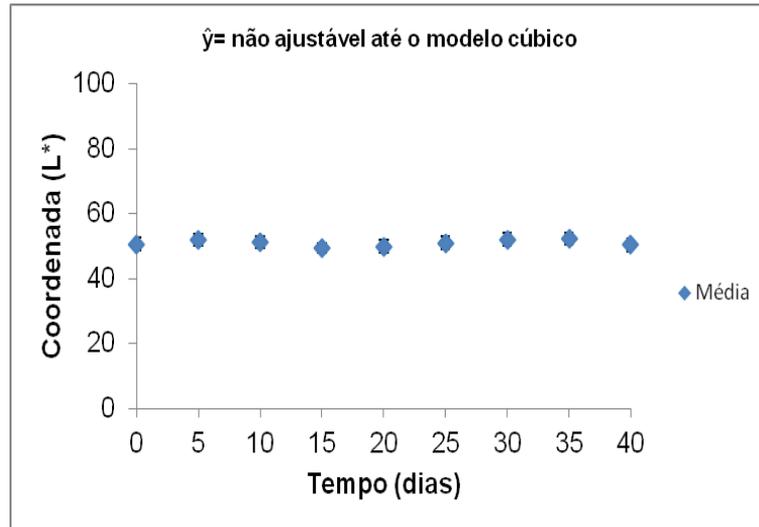
Tabela 19: Resultados das análises colorimétricas das microcápsulas em solução-tampão, obtidas pelos dois processos (atomizado e liofilizado) com as formulações (UGCA, UGC e UGA) na presença de luz.

Armazenamento (dias)	Análise de cor	Atomizado			Liofilizado		
		UGCA	UGC	UGA	UGCA	UGC	UGA
0	L*	51,84±2,24	50,65±1,43	50,97±1,90	49,84±0,89	50,86±1,28	49,56±0,41
	a*	-1,26±0,03	-1,21±0,10	-1,24±0,13	-1,16±0,23	-1,34±0,14	-1,13±0,15
	b*	2,20±0,96	1,88±0,64	2,35±0,39	2,40±1,06	1,33±0,47	4,00±1,99
	c*	2,66±0,84	2,32±0,44	2,63±0,46	2,70±0,79	1,87±0,30	4,19±1,97
5	h	121,85±8,77	123,82±7,58	118±3,61	119,88±17,07	138,92±10,18	109,27±10,43
	L*	52,61±1,53	51,49±0,83	52,61±0,79	52,15±1,66	51,44±0,66	51,04±1,72
	a*	-1,14±0,03	-1,08±0,04	-1,00±0,08	-1,08±0,16	-1,15±0,03	-1,02±0,30
	b*	0,58±0,45	0,55±0,00	0,73±0,16	0,85±0,51	0,16±0,11	1,31±0,83
10	c*	1,26±0,15	1,17±0,08	1,32±0,04	1,46±0,23	1,15±0,03	1,76±0,50
	h	163,51±20,89	160,14±12,40	148,36±6,76	143,89±21,03	172,35±4,09	132,25±24,05
	L*	51,46±0,28	51,48±1,33	51,03±1,14	51,55±2,39	51,26±0,78	50,52±0,31
	a*	-1,30±0,11	-1,31±0,09	-1,32±0,08	-1,26±0,19	-1,28±0,07	-1,18±0,22
15	b*	-0,21±0,17	-0,11±0,05	0,07±0,03	0,25±0,57	-0,16±0,12	-0,35±0,19
	c*	1,32±0,09	1,32±0,09	1,32±0,08	1,37±0,03	1,29±0,08	1,49±0,23
	h	185,18±9,58	182,73±5,51	176,74±1,43	168,16±25,84	187,72±5,36	156,79±33,60
	L*	49,57±0,73	49,16±1,65	48,17±1,91	51,18±1,05	51,5±2,49	49,3±0,96
20	a*	-1,06±0,15	-1,20±0,18	-1,19±0,13	-1,28±0,08	-1,34±0,16	-1,21±0,14
	b*	-0,15±0,00	-0,31±0,17	-0,30±0,15	0,00±0,28	-0,17±0,17	0,51±0,57
	c*	1,11±0,10	1,23±0,24	1,22±0,15	1,3±0,08	1,35±0,17	1,33±0,04
	h	194,16±11,42	194,02±6,58	193,57±5,74	179,51±12,29	187,10±7,04	168,15±26,31
25	L*	49,03±1,29	51,61±0,29	51,40±1,02	48,26±1,03	49,65±2,52	49,58±2,09
	a*	-1,14±0,10	-1,38±0,10	-1,32±0,12	-1,23±0,08	-1,18±0,22	-1,26±0,13
	b*	-0,34±0,08	-0,21±0,12	-0,16±0,06	-0,50±0,13	-0,42±0,15	0,09±0,06
	c*	1,19±0,11	1,39±0,11	1,33±0,12	1,33±0,06	1,28±0,21	1,26±0,13
30	h	196,58±3,77	188,31±5,03	186,86±2,24	201,97±6,44	199,65±8,83	175,65±3,14
	L*	50,61±1,85	51,24±0,39	51,70±1,36	50,39±1,11	50,72±0,28	51,20±0,14
	a*	-1,27±0,15	-1,35±0,01	-1,34±0,16	-1,32±0,20	-1,35±0,04	-1,38±0,03
	b*	-0,12±0,14	-0,29±0,17	0,01±0,06	-0,17±0,16	-0,06±0,04	0,15±0,15
35	c*	1,28±0,15	1,39±0,05	1,33±0,16	1,33±0,22	1,34±0,04	1,4±0,05
	h	185,46±6,11	191,69±6,89	180,04±2,64	187,65±5,18	182,49±1,63	174,02±5,86
	L*	52,89±0,54	52,76±0,32	52,83±1,65	51,56±0,10	50,69±0,48	51,41±1,51
	a*	-0,85±0,03	-0,83±0,05	-0,90±0,07	-1,33±0,05	-1,31±0,06	-1,45±0,12
40	b*	-1,43±0,08	-1,44±0,09	-1,27±0,10	-0,22±0,01	-0,19±0,15	0,26±0,31
	c*	1,67±0,09	1,65±0,08	1,56±0,08	1,35±0,05	1,33±0,07	1,49±0,18
	h	239,26±0,69	239,95±2,18	234,70±3,48	189,24±0,30	187,89±6,44	170,76±11,07
	L*	53,69±0,56	53,69±0,55	53,44±1,23	50,53±0,94	51,07±0,78	50,86±0,99
40	a*	-1,12±0,00	-1,07±0,02	-1,08±0,02	-1,25±0,06	-1,30±0,01	-1,39±0,04
	b*	-1,26±0,07	-1,36±0,06	-1,17±0,04	-0,18±0,13	-0,18±0,03	0,12±0,14
	c*	1,68±0,06	1,74±0,05	1,59±0,02	1,27±0,06	1,31±0,01	1,40±0,06
	h	228,37±1,53	231,86±1,39	227,32±1,79	189,16±4,50	187,84±1,39	175,10±5,75
40	L*	48,62±0,15	48,24±1,98	49,41±0,81	52,6±1,32	51,95±0,80	51,30±2,72
	a*	-1,21±0,06	-1,15±0,09	-1,25±0,01	-1,41±0,07	-1,37±0,02	-1,37±0,19
	b*	-0,39±0,09	-0,40±0,12	-0,23±0,24	-0,09±0,07	-0,16±0,11	0,09±0,11
	c*	1,25±0,02	1,22±0,11	1,28±0,04	1,42±0,07	1,38±0,02	1,37±0,18
40	h	193,54±7,92	198,88±5,08	190,12±10,93	185,02±4,13	186,43±4,80	175,33±3,66

Médias seguidas de desvios padrões

Na Figura 30 podem ser observados os valores obtidos para a coordenada  $L^*$ , os quais variaram de 50,62 para 50,35 durante o período de armazenamento, portanto observou-se uma estabilidade deste parâmetro ao longo dos 40 dias de armazenamento na presença de luz a 25°C, cujos dados não ajustaram-se a nenhum dos modelos testados.

Figura 30- Comportamento da luminosidade ( $L^*$ ) obtido para as amostras submetidas à solução-tampão pH 4,0 (sistema modelo) à 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C.

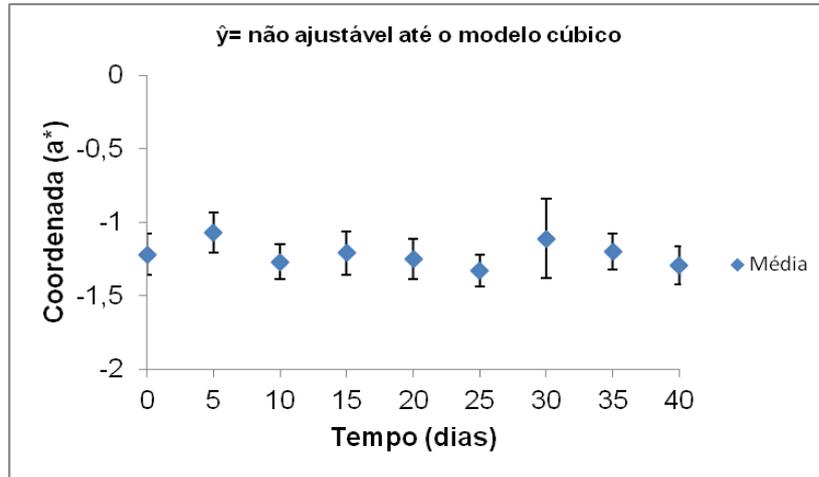


Comportamento semelhante ao desse trabalho foi relatado por Sutter, Buera e Elizalde (2007), os quais observaram que o parâmetro colorimétrico  $L^*$  para o  $\beta$ -caroteno na superfície de microcápsulas, contendo o sistema manitol/gelatina como material de parede, em sistema-modelo, manteve-se constante.

Comportamento divergente ao deste estudo foi relatado por Landim (2008) que divulgou aumento dos valores da luminosidade das microcápsulas contendo bixina encapsulada nos materiais de parede goma arábica e goma do cajueiro, com o tempo de armazenamento, principalmente as amostras utilizando a goma do cajueiro como agente encapsulante.

Na Figura 31 podem ser observados os valores da coordenada ( $a^*$ ) obtidos neste trabalho, os quais apresentaram uma pequena oscilação, de -1,26 a -1,29, durante o período de armazenamento de 40 dias na presença de luz, com tendência à estabilidade nos últimos 30 dias de armazenamento. Os valores obtidos não se ajustaram a nenhum dos modelos testados.

Figura 31- Comportamento da coordenada ( $a^*$ ) obtido para as amostras submetidas à solução-tampão pH 4,0 (sistema modelo) à 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C.



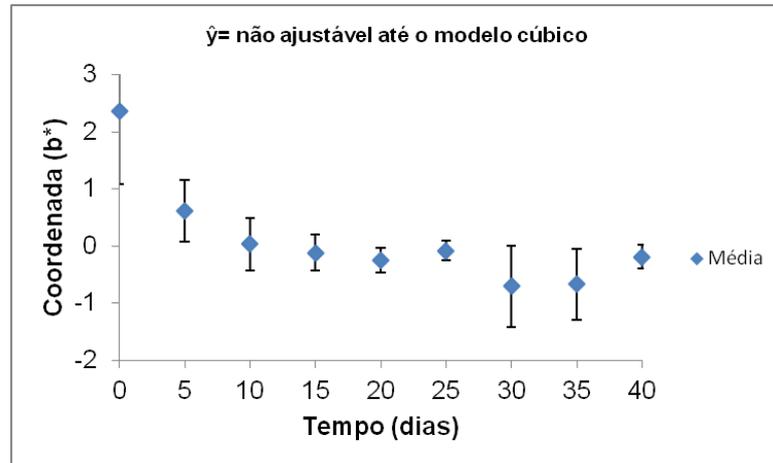
Os valores negativos de  $a^*$  já eram esperados, pois o corante de urucum apresenta carotenóides sensíveis ao efeito da luz, o que resultou, de forma gradativa, na perda da cor vermelha. Segundo Constant (1999) os valores negativos de  $a^*$ , significa a ocorrência de processo degradativo nos componentes vermelho/ alaranjados do urucum, transformando-os em compostos amarelos que, por sua vez, também vão sendo degradados.

Comportamento semelhante ao deste trabalho foi relatado por Sutter, Buerra e Elizalde (2007) que observaram valores de  $a^*$  negativos em função do tempo de armazenamento em sistema modelo, indicando uma perda da vermelhidão do  $\beta$ - caroteno na superfície de microcápsulas manitol/gelatina submetidas a diferentes umidades relativas (UR) a 25°C.

Geralmente, a coordenada  $a^*$  da cor tem sido o parâmetro que melhor tem descrito a degradação dos carotenóides encapsulados em diferentes tipos de sistemas modelos (SANTOS; FAVARO-TRINDADE; GROSSO, 2006; SUTTER; BUERRA; ELIZALDE, 2007).

No parâmetro colorimétrico  $b^*$  houve uma variação ao longo dos 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C, não ajustando-se a nenhum modelo testado (FIGURA 32).

Figura 32- Comportamento da coordenada ( $b^*$ ) obtido para as amostras submetidas à solução-tampão pH 4,0 (sistema modelo) por 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C.

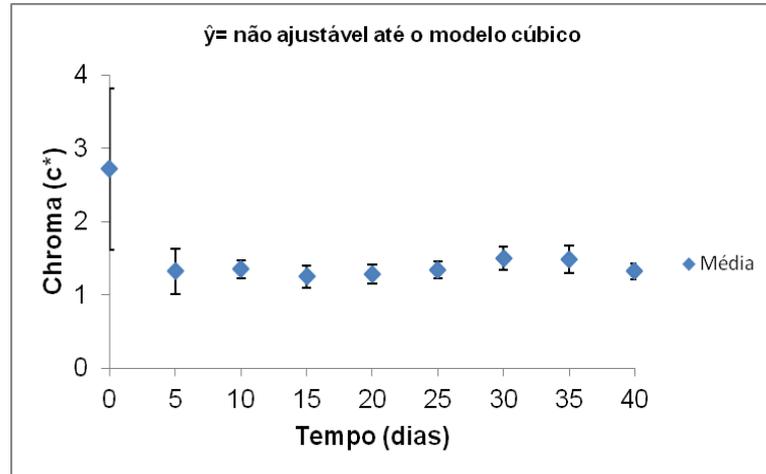


Na Figura 32 pode ser observada uma queda dos valores da coordenada ( $b^*$ ) de 2,36 para -0,19, durante o período de armazenamento de 40 dias, sob a incidência de luz, com uma queda acentuada nos primeiros cinco dias de armazenamento. Esses resultados demonstram que a taxa de degradação dos compostos amarelos foi maior do que a taxa de formação dos mesmos. Spada (2011) relacionou as oscilações dos valores de  $b^*$  a hipóteses de isomerização e reisomerização de moléculas de pigmentos, com o tempo.

Comportamento semelhante ao desse estudo foi observado por (Constant, 1999) quando avaliou a estabilidade da bixina encapsulada com diferentes agentes encapsulantes armazenadas na presença de luz, a 25 °C durante 90 dias, a qual divulgou que o valor de  $b^*$  mostrou tendência de declínio com o tempo, porém não havendo queda acentuada até valores negativos.

No parâmetro colorimétrico  $c^*$  houve uma variação ao longo de 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C, não se ajustando a nenhum modelo testado (Figura 33).

Figura 33- Comportamento do Chroma ( $c^*$ ) obtido para as amostras submetidas à solução-tampão pH 4,0 (sistema modelo) à 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C.



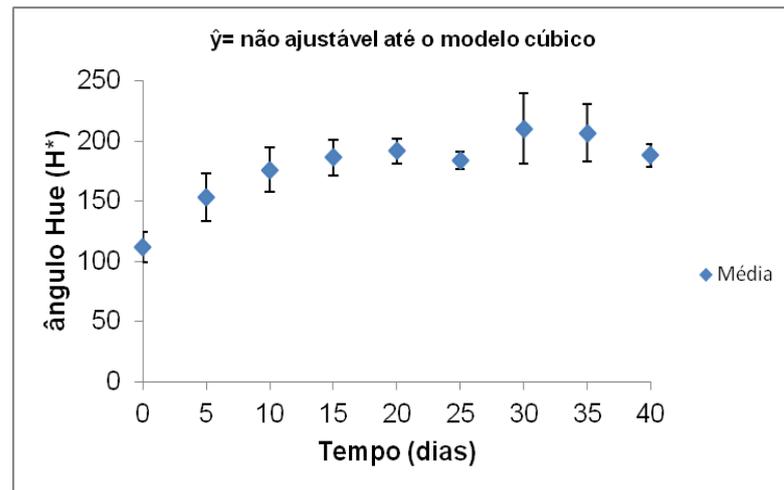
Na Figura 33 pode ser observada uma diminuição acentuada dos valores obtidos nos cinco primeiros dias de 2,72 para 1,32, seguida de estabilidade ao longo dos demais 40 dias de armazenamento, na presença de luz. Uma diminuição do Chroma ( $c^*$ ) significa uma diminuição da saturação da cor, indicando degradação do corante de urucum com ação da luz. Tal resultado está em concordância com a diminuição das coordenadas  $a^*$  e  $b^*$  encontradas nesse estudo.

Landim (2008) relatou que o comportamento do Chroma ( $c^*$ ) ao longo do tempo de armazenamento em solução-tampão para microcápsulas contendo o urucum, obtidos pelo processo de atomização, utilizando como agente encapsulante goma do cajueiro e goma arábica, armazenadas por 18 dias, a 25°C, apresentou um decréscimo, indicando degradação do pigmento na presença da luz, o qual relatou queda mais acentuada nos primeiros dois dias.

De acordo com Barbosa (2009) a luz foi um fator decisivo na degradação da bixina, pois no seu estudo, esse corante apresentou maior estabilidade em todos os sistemas trabalhados, na ausência de luz, quando comparados aos respectivos experimentos expostos a luz. A ação da luz sobre os carotenóides promove o rompimento de sua cadeia ou do cromóforo e a formação de compostos incolores, bem como catalisa a isomerização. No presente estudo, durante toda a estabilidade observou-se ao longo do tempo a perda da coloração da solução, tornando-se incolor.

Para o ângulo Hue ( $H^*$ ) houve uma oscilação dos valores ao longo de 40 dias de armazenamento, na presença de luz, a  $25^\circ\text{C}$ , não se ajustando a nenhum modelo testado (Figura 34).

Figura 34- Comportamento do ângulo Hue ( $H^*$ ) obtido para as amostras submetidas à solução-tampão pH 4,0 (sistema modelo) por 40 dias de armazenamento na presença de luz, a  $25^\circ\text{C}$ .



Na Figura 34 pode ser observado um aumento gradativo dos valores obtidos do ângulo Hue, o qual representa a tonalidade da cor ( $H^*$ ) que foi de 122,02 para 188,22, durante os 40 dias de armazenamento na presença de luz, com aumento acentuado nos primeiros dez dias, o que foi caracterizado pela mudança na tonalidade da cor do vermelho para o amarelo.

Comportamento divergente ao do atual trabalho foi relatado por Landim (2008) quando estudou o comportamento do ângulo Hue ( $H^*$ ) ao longo do tempo de armazenamento de microcápsulas contendo urucum em solução – tampão (sistema- modelo), obtidas pelo processo de atomização utilizando como agente encapsulante goma do cajueiro e goma arábica por 18 dias, em condições semelhantes ao desse estudo, as quais mantiveram a tonalidade durante todo o período de armazenamento.

Conforme a Tabela 20, para as amostras armazenadas na presença de luz, à temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , foi observada diferenças significativas ( $p \leq 0,05$ ) entre os processos utilizados em função do tempo de armazenamento para os parâmetros colorimétricos  $a^*$ ,  $b^*$  e  $H^*$ , sendo, portanto, constatado que os métodos utilizados para a microencapsulação influenciaram na coloração e na tonalidade do corante, com destaque o processo de liofilização que mostrou uma maior proteção em função do tempo de armazenamento, provavelmente devido ao tamanho das microcápsulas serem maiores proporcionando uma

menor difusão do corante de urucum do núcleo para fora das cápsulas na solução-tampão. Não houve diferenças significativas ( $p>0,05$ ), nos parâmetros colorimétricos  $L^*$  e  $c^*$ , entre os processos utilizados.

Tabela 20: Médias das análises colorimétricas obtidas para as amostras submetidas à solução-tampão pH 4,0 (sistema modelo) por 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C, considerando os processos (atomização e liofilização).

Processo	$L^*$	$a^*$	$b^*$	Chroma	Hue
Atomizado	$51,09^a \pm 2,17$	$-1,16^a \pm 0,16$	$-0,11^a \pm 1,00$	$1,49^a \pm 0,45$	$187,98^a \pm 33,79$
Liofilizado	$50,81^a \pm 1,47$	$-1,27^b \pm 0,15$	$0,33^b \pm 1,05$	$1,53^a \pm 0,69$	$171,52^b \pm 25,65$

Para cada processo independente, resultados na mesma coluna seguidos de mesma letra não são significativos ao nível de 5% no teste de Tukey.

Segundo Carvalho (2009) ao avaliar a capacidade encapsulante do aroma do óleo essencial de orégão como núcleo e as matrizes encapsulantes sistemas de gelatina e sacarose através da atomização e liofilização, relatou que os encapsulados obtidos por atomização, libertam maior quantidade de óleo (0,2 a 0,4 mg) do que os encapsulados por liofilização (0,025 a 0,2 mg) nas duas primeiras horas, isto pode ser justificado, pelo fato de que os encapsulados obtidos por atomização apresentaram baixo valor de coeficiente de difusão, que poderá levar a uma elevada solubilidade da gelatina e sacarose em soluções aquosas, resultando numa rápida libertação do óleo essencial de orégão.

De acordo com a Tabela 21, não houve diferenças significativas ( $p>0,05$ ), pelo teste de Tukey, entre as formulações para os parâmetros colorimétricos  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$  e  $H^*$ , não sendo, portanto, detectada nenhuma influência dos materiais de parede utilizados nas formulações, ao longo do armazenamento sobre esses parâmetros. Os resultados considerando os materiais de paredes utilizados mostraram que, quando as microcápsulas estão solubilizadas em solução-tampão pH 4,0, parecem não perder a capacidade de encapsulamento, ou seja, conseguem reter o corante natural de urucum dentro do núcleo, provavelmente o pH favoreceu essa estabilidade.

Tabela 21: Médias das análises colorimétricas obtidas para as amostras submetidas à solução-tampão pH 4,0 (sistema modelo) por 40 dias de armazenamento na presença de luz, a 25°C, considerando as formulações (U-GC, U-GCA e U-GA) .

Formulações	L*	a*	b*	Chroma	Hue
U-GC	51,08 <sup>a</sup> ±1,59	-1,23 <sup>a</sup> ±0,16	-0,09 <sup>a</sup> ±0,77	1,42 <sup>a</sup> ±0,31	185,69 <sup>a</sup> ±27,04
U-GCA	50,88 <sup>a</sup> ±2,20	-1,20 <sup>a</sup> ±0,16	0,05 <sup>a</sup> ±1,00	1,49 <sup>a</sup> ±0,50	181,80 <sup>a</sup> ±31,59
U-GA	50,90 <sup>a</sup> ±1,76	-1,22 <sup>a</sup> ±0,19	0,36 <sup>a</sup> ±1,28	1,62 <sup>a</sup> ±0,81	171,86 <sup>a</sup> ±33,04

\*Médias seguidas pela mesma letra na mesma linha entre os processos e as formulações separadamente, não diferem entre si, pelo teste de TuKey ao nível 5% de probabilidade ( $p > 0,05$ ).

\*U-GC: Urucum- Goma do Cajueiro

\*U-GCA: Urucum-Goma do Cajueiro e Arábica

\*U-GA: Urucum- Goma Arábica

Estudos têm demonstrado que as microcapsulas que continham uma expressiva porcentagem de goma arábica conseguiram maior proteção do composto encapsulado. Segundo (BARBOSA, 2009) as microcápsulas de MD/GA<sub>1:1</sub> conferiram maior estabilidade à bixina do que as de MD/GA<sub>4:1</sub>, apresentando 25% de quantidade residual após 816 horas de exposição a luminosidade. Esse comportamento já foi previamente reportado por Barbosa *et al.* (2005) que verificaram que a mistura GA/sacarose foi mais efetiva que maltodextrina (MD) pura, MD/sacarose e MD/Tween 80 na proteção da bixina, durante a exposição à luz em sistema-modelo aquoso.

#### 4.3.2.1 Estabilidade das microcápsulas em solução-tampão (sistema modelo) na ausência de luz.

A Tabela 22 apresenta os valores das coordenadas colorimétricas durante os 40 dias de armazenamento na ausência de luz para todos os materiais obtidos.

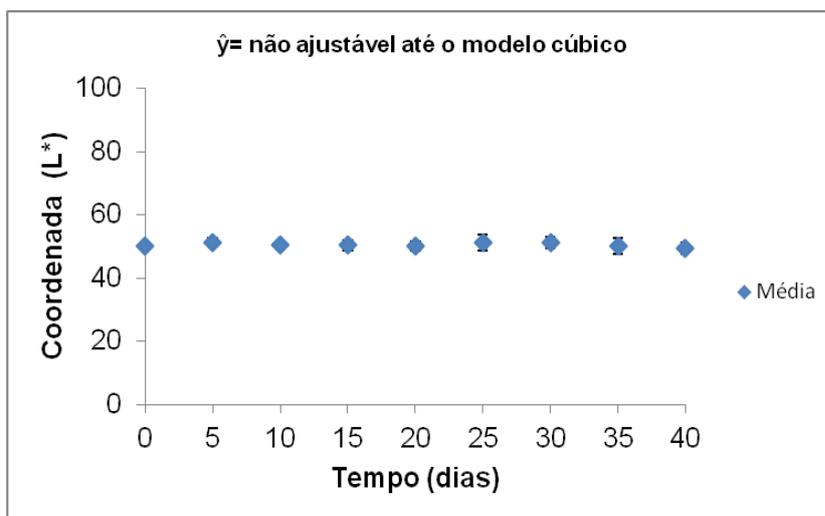
Tabela 22. Resultados das análises colorimétricas das microcápsulas em solução-tampão, obtidas pelos dois processos (atomizado e liofilizado) com as formulações (UGCA, UGC e UGA) na ausência de luz.

Armazenamento (dias)	Análise de cor	Atomizado			Liofilizado		
		UGCA	UGC	UGA	UGCA	UGC	UGA
0	L*	50,46±1,00	50,09±2,04	49,75±0,85	50,22±0,51	51,36±0,90	49,19±0,66
	a*	-1,33±0,10	-1,38±0,23	-1,31±0,08	-1,29±0,10	-1,48±0,02	-1,32±0,07
	b*	1,88±0,26	1,71±0,19	2,42±0,16	1,99±0,74	1,32±0,69	3,68±1,78
	c*	2,38±0,23	2,34±0,16	2,82±0,16	2,7±0,79	2,09±0,50	4,09±1,71
5	h	123,09±3,32	126,16±7,11	117,63±1,04	122,92±16,16	139,83±14,68	111,76±10,34
	L*	52,00±1,29	51,21±0,54	51,58±0,71	51,83±1,02	51,49±1,38	49,82±1,21
	a*	-1,24±0,04	-1,28±0,11	-1,31±0,09	-1,31±0,12	-1,27±0,08	-1,15±0,01
	b*	2,12±0,51	1,94±0,38	2,38±0,15	1,99±0,64	0,85±0,22	3,63±1,95
10	c*	2,47±0,45	2,34±0,30	2,71±0,17	2,41±0,51	1,53±0,07	3,85±1,83
	h	121,06±5,77	123,85±6,00	118,77±0,87	124,87±10,84	146,41±8,02	110,88±10,99
	L*	50,56±0,25	50,36±1,09	50,15±0,52	50,55±0,85	50,99±1,65	49,92±1,23
	a*	-1,33±0,06	-1,32±0,11	-1,44±0,15	-1,18±0,10	-1,35±0,10	-1,28±0,14
15	b*	2,03±0,32	1,89±0,31	2,11±0,52	1,93±0,95	1,04±0,22	3,49±1,51
	c*	2,44±0,29	2,31±0,27	2,58±0,32	2,32±0,72	1,71±0,09	3,76±1,37
	h	123,17±3,08	125,16±4,83	125,06±10,05	125,15±17,31	142,61±7,59	112,48±10,50
	L*	51,54±0,22	49,61±1,54	51,11±1,19	50,16±2,26	50,94±2,64	48,43±0,62
20	a*	-1,46±0,02	-1,38±0,07	-1,48±0,10	-1,17±0,17	-1,32±0,21	-1,25±0,12
	b*	1,75±0,35	1,73±0,56	2,40±0,14	2,14±1,11	0,91±0,19	3,25±2,07
	c*	2,29±0,25	2,23±0,46	2,82±0,14	2,47±1,02	1,6±0,28	3,55±1,86
	h	130,37±5,97	129,81±8,24	121,77±2,27	122,20±12,65	145,41±1,97	116,46±16,34
25	L*	50,54±1,48	50,44±0,34	49,94±2,80	50,37±0,86	50,53±1,84	49,31±0,43
	a*	-1,27±0,08	-1,28±0,03	-1,26±0,16	-1,32±0,12	-1,24±0,14	-1,29±0,23
	b*	1,65±0,33	1,34±0,28	2,09±0,27	1,58±0,91	1,17±0,29	3,37±1,55
	c*	2,09±0,23	1,86±0,22	2,44±0,32	2,13±0,66	1,71±0,31	3,66±1,40
30	h	128,28±7,33	134,1±5,71	121,03±0,36	133,21±16,85	136,31±5,64	113,80±10,57
	L*	53,43±1,13	54,13±0,71	50,42±3,30	50,19±1,43	50,91±1,85	48,32±0,78
	a*	-1,06±0,06	-1,05±0,05	-0,98±0,08	-1,31±0,22	-1,41±0,24	-1,34±0,09
	b*	0,11±0,54	-0,16±0,27	0,73±0,12	2,11±0,83	0,77±0,37	3,13±1,54
35	c*	1,16±0,06	1,09±0,03	1,22±0,07	2,54±0,56	1,63±0,25	3,46±1,39
	h	174,49±27,62	188,42±14,60	142,81±6,14	124,12±16,02	151,71±12,74	116,19±11,52
	L*	52,13±1,11	52,69±0,64	52,42±1,05	49,54±1,26	51,38±1,21	48,98±1,63
	a*	-0,95±0,08	-0,93±0,07	-0,97±0,08	-1,20±0,21	-1,39±0,15	-1,24±0,33
40	b*	0,65±0,54	0,24±0,19	1,14±0,06	1,61±0,45	0,65±0,24	3,08±1,85
	c*	1,21±0,32	0,98±0,06	1,49±0,08	2,04±0,24	1,54±0,20	3,43±1,57
	h	148,84±21,92	176,47±21,80	130,19±1,64	127,71±12,92	155,21±7,53	117,14±18,51
	L*	52,70±0,52	51,54±1,59	53,03±2,04	48,00±0,27	47,90±0,03	47,91±0,00
40	a*	-1,28±0,04	-1,26±0,17	-1,31±0,05	-1,03±0,03	-1,02±0,00	-1,02±0,00
	b*	0,45±0,39	0,58±0,55	0,84±0,81	4,19±0,30	4,30±0,03	4,29±0,00
	c*	1,38±0,17	1,55±0,19	1,68±0,32	4,34±0,28	4,44±0,03	4,43±0,00
	h	161,91±15,19	158,47±18,88	151,06±27,76	105,5±1,74	104,84±0,21	104,92±0,02
40	L*	47,36±1,15	48,98±0,98	48,00±0,77	51,85±1,03	51,32±0,48	49,27±0,79
	a*	-1,11±0,14	-1,26±0,10	-1,21±0,06	-1,31±0,08	-1,34±0,03	-1,17±0,14
	b*	1,08±0,28	1,01±0,63	1,58±0,33	1,53±0,70	0,55±0,12	2,84±1,02
	c*	1,55±0,28	1,66±0,45	2,00±0,25	2,09±0,43	1,45±0,05	3,09±0,95
40	h	136,41±5,88	143,91±15,03	127,82±6,14	133,87±16,62	157,69±4,09	122,14±17,75

Médias seguidas de desvios padrões

Na Figura 35 podem ser observados os valores obtidos para a coordenada  $L^*$ , que variaram de 50,18 para 49,46, durante o período de armazenamento sendo, portanto, observado uma tendência de constância dos valores deste parâmetro ao longo dos 40 dias de armazenamento, na ausência de luz a 25°C, os quais se ajustaram a nenhum dos modelos testados. Comportamento semelhante foi observado no experimento realizado na presença de luz.

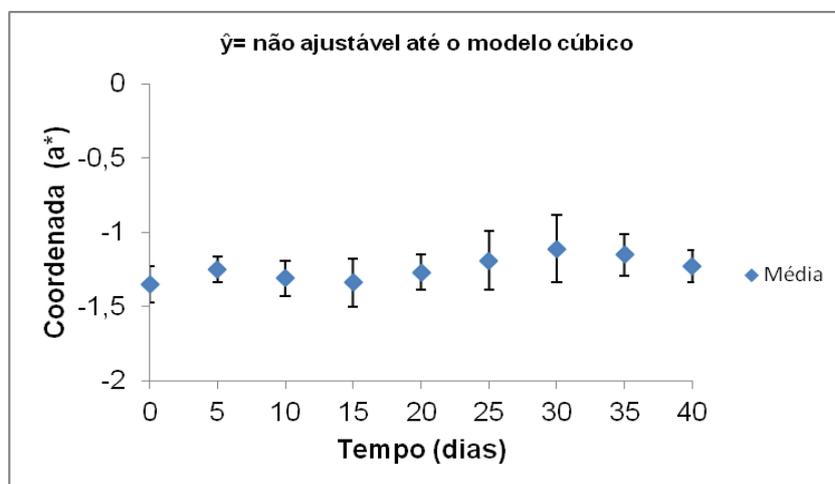
Figura 35- Comportamento da luminosidade ( $L^*$ ) obtido para as amostras submetidas à solução-tampão pH 4,0 (sistema modelo) por 40 dias de armazenamento na ausência de luz, a 25°C.



Comportamento semelhante ao desse trabalho foi relatado por Constant (1999) quando estudou a estabilidade de bixina encapsulada com goma arábica e a maltrodextrina, observado que as maiores partes das formulações apresentaram o parâmetro colorimétrico  $L^*$  constante ao longo do tempo de armazenamento.

Para o parâmetro colorimétrico  $a^*$ , houve uma pequena oscilação dos valores ao longo dos 40 dias de armazenamento na ausência de luz, a 25°C, os quais não se ajustaram a nenhum dos modelos testados (Figura 36).

Figura 36- Comportamento da coordenada ( $a^*$ ) obtido para as amostras submetidas à solução-tampão pH 4,0 (sistema modelo) por 40 dias de armazenamento na ausência de luz, a 25°C



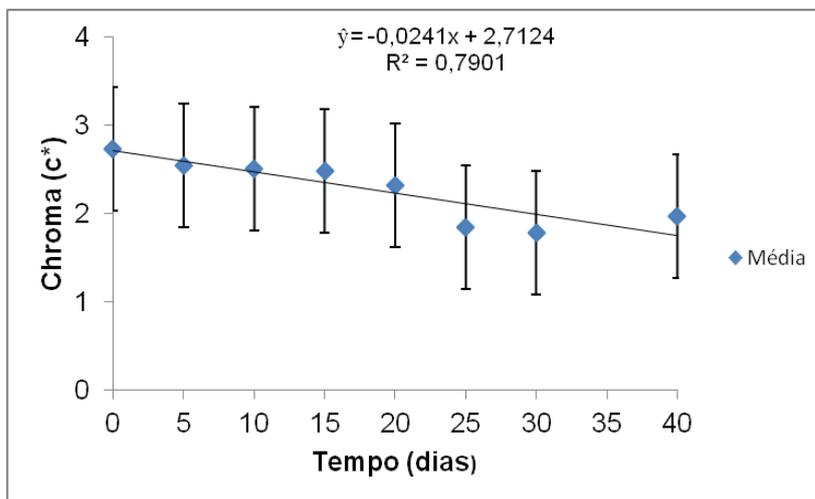
Na Figura 36 podem ser observados os valores da coordenada ( $a^*$ ) com pequena oscilação, que variaram de -1,35 para -1,23, durante o período de armazenamento de 40 dias na ausência de luz, com tendência a estabilidade após 30 dias de armazenamento. Os valores negativos de  $a^*$  indicam uma diminuição da cor vermelha em função do tempo. Comportamento semelhante foi observado para as microcápsulas em solução-tampão na presença de luz. Os valores negativos do parâmetro colorimétrico  $a^*$  em ambas as condições de armazenamento, pode ser justificado devido à presença de oxigênio, provocando a degradação do corante através da oxidação.

Comportamento semelhante ao deste trabalho foi observado por Landim (2008) quando verificou que as microcápsulas contendo urucum, armazenadas em solução-tampão pH4,0 na ausência de luz, apresentaram um declínio da coordenada  $a^*$ , sendo mais acentuado para as amostras que utilizaram a goma arábica como agente encapsulante, ou seja, houve uma diminuição da intensidade da cor vermelha.

Constant (1999) estudando a estabilidade de bixina encapsulada em goma arábica e maltrodextrina, divulgou que a maior parte das formulações apresentou comportamento semelhante para a coordenada  $a^*$ , que permaneceu constante no decorrer do tempo.

No parâmetro colorimétrico  $c^*$  houve variação dos valores ao longo dos 40 dias de armazenamento na ausência de luz, a 25°C, armazenamento de 40 dias na ausência de luz, a 25°C, com ajuste dos mesmos ao modelo linear (FIGURA 37).

Figura 37- Comportamento do Chroma ( $c^*$ ) obtido para as amostras submetidas à solução-tampão pH 4,0 (sistema modelo) por 40 dias de armazenamento na ausência de luz, a 25°C.

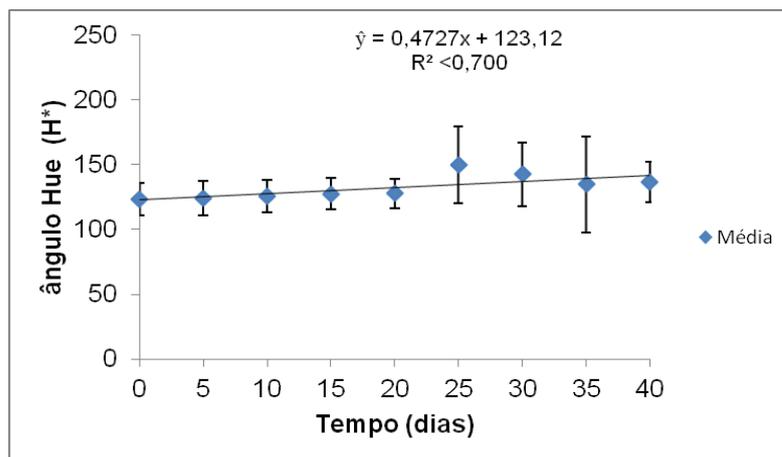


Na Figura 37 pode ser observada uma diminuição gradativa dos valores obtidos para o Chroma, que foi de 2,74 para 1,97, durante os 40 dias de armazenamento na ausência de luz. Comportamento semelhante foi observado para as microcápsulas em solução-tampão armazenado na presença de luz, o que sugere que a luz não é um efeito deletério predominante para o parâmetro  $c^*$ . Tal resultado está em concordância com a diminuição da coordenadas  $a^*$  e  $b^*$  encontradas nesse estudo.

Comportamento divergente foi observado por Landim (2008) ao estudar a estabilidade de microcápsulas contendo o urucum em solução-tampão (sistema - modelo), obtidas pelo processo de atomização, utilizando como agente encapsulante goma do cajueiro e goma arábica, armazenadas por 18 dias, a 25°C, onde a coordenada  $c^*$ , apresentou-se praticamente constante, com um pequeno decréscimo ao longo do tempo.

Para os valores do ângulo Hue ( $H^*$ ) houve uma variação ao longo do armazenamento de 40 dias na ausência de luz, a 25°C, com ajuste dos mesmos ao modelo linear (Figura 38).

Figura 38- Comportamento do ângulo Hue (H\*) obtida para as amostras submetidas à solução-tampão pH 4,0 (sistema modelo) por 40 dias de armazenamento na ausência de luz, a 25°C.



Na Figura 38 pode ser observado um leve aumento dos valores obtidos para o ângulo Hue, de 123,56 para 136,97, durante os 40 dias de armazenamento, na ausência de luz. Este resultado significa que houve uma mudança da tonalidade da região do vermelho para o amarelo conforme observado na presença de luz.

Segundo Landim (2008) estudando microcápsulas contendo o urucum em solução –tampão (sistema - modelo), obtidas pelo processo de atomização utilizando como agente encapsulante goma do cajueiro e goma arábica, armazenadas por 18 dias, a 25°C, o ângulo de tonalidade para as amostras permaneceu quase constante, mas os valores obtidos foram negativos, próximo de zero.

Houve diferenças significativas ( $p \leq 0,05$ ) entre as interações das formulações, os processos e o tempo de armazenamento apenas para a coordenada ( $b^*$ ), porém pelo teste de Tukey observou-se diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) apenas entre as três formulações estudadas (Tabela 23), sendo a formulação U-GA a que apresentou maior valor para este parâmetro, indicando ser o melhor material de parede para manter a cor amarela em função do tempo de armazenamento.

Tabela 23: Médias da coordenada (b\*) obtidas para as amostras submetidas à solução-tampão pH 4,0 (sistema modelo) por 40 dias de armazenamento na ausência de luz, a 25°C com as formulações (U-GC, U-GCA e U-GA).

Formulação coordenada (b*)		
U-GC	U-GCA	U-GA
1,17 <sup>a</sup> ±1,05	1,71 <sup>b</sup> ±0,99	2,58 <sup>c</sup> ±1,38

Para cada formulação independente, resultados na mesma linha seguidos de mesma letra não são significativos ao nível de 5% no teste de Tukey.

\*U-GC: Urucum- Goma do Cajueiro

\*U-GCA: Urucum-Goma do Cajueiro e Arábica (1:1)

\*U-GA: Urucum- Goma Arábica

Resultados semelhantes aos obtidos deste estudo foi informado por Landim (2008) verificando que a amostra utilizando a goma arábica como material de parede manteve-se uma coloração um pouco mais escura que a amostra que utilizou apenas a goma do cajueiro.

Conforme a tabela 24, as amostras armazenadas na ausência de luz a temperatura de 25°C apresentaram diferenças significativas ( $p \leq 0,05$ ) entre os processos utilizados em função do tempo de armazenamento para os parâmetros colorimétricos L\*, c\* e H\*, sendo, portanto, constatados ações diferentes dos dois métodos utilizados para a microencapsulação para esses parâmetros, com destaque para o processo de liofilização que mostrou uma maior proteção em função do tempo de armazenamento, provavelmente devido ao tamanho das microcápsulas serem maiores proporcionando uma menor difusão para a solução-tampão. Não foram constatadas diferenças significativas ( $p > 0,05$ ), apenas para o parâmetro colorimétrico a\* entre os processos utilizados.

Tabela 24: Médias das análises colorimétricas obtidas para as amostras submetidas à solução-tampão pH 4,0 (sistema modelo) por 40 dias de armazenamento na ausência de luz, a 25°C considerando os processos (atomização e liofilização).

Processo	L*	a*	Chroma	Hue
Atomizado	50,97 <sup>a</sup> ±1,91	-1,23 <sup>a</sup> ±0,17	1,96 <sup>a</sup> ±0,60	138,28 <sup>a</sup> ±23,77
Liofilizado	50,02 <sup>b</sup> ±1,57	-1,25 <sup>a</sup> ±0,16	2,74 <sup>b</sup> ±1,25	126,86 <sup>b</sup> ±18,36

Para cada processo independente, resultados na mesma linha seguidos de mesma letra não são significativos ao nível de 5% no teste de Tukey.

Conforme a Tabela 25, não houve diferenças significativas ( $p > 0,05$ ), pelo teste de Tukey, no parâmetro colorimétrico  $a^*$ , portanto, não foi detectada a influência dos agentes encapsulantes ao longo do armazenamento para este parâmetro. Já para os parâmetros colorimétricos  $L^*$ ,  $c^*$  e  $H^*$  houve diferenças significativas ( $p \leq 0,05$ ) entre as formulações. Na luminosidade ( $L^*$ ) e no parâmetro de cromaticidade ( $c^*$ ), as formulações U-GC e U-GCA, não diferiram entre si, mas diferiram com a formulação U-GA, sendo a formulação que melhor manteve a luminosidade e saturação da cor das amostras ao longo do tempo de armazenamento. Já para a tonalidade ( $H^*$ ) as três formulações diferiram entre si, sendo a formulação U-GA, a que variou menos a tonalidade das amostras em função do tempo. A partir desses resultados podemos observar que a goma arábica se destaca como material de parede, dentre os materiais de parede utilizados, na conservação dos parâmetros de cor das microcápsulas contendo a bixina do corante de urucum como núcleo.

Tabela 25: Medias das análises colorimétricas obtidas para as amostras submetidas à solução-tampão pH 4,0 (sistema modelo) por 40 dias de armazenamento na ausência de luz, a 25°C, considerando as formulações (U-GC, U-GCA e U-GA).

Formulação	$L^*$	$a^*$	Chroma	Hue
U-GC	50,88 <sup>a</sup> ±1,73	-1,27 <sup>a</sup> ±0,17	1,89 <sup>a</sup> ±0,76	144,99 <sup>a</sup> ±24,04
U-GCA	50,74 <sup>a</sup> ±1,74	-1,23 <sup>a</sup> ±0,15	2,22 <sup>a</sup> ±0,79	131,50 <sup>b</sup> ±19,43
U-GA	49,86 <sup>b</sup> ±1,82	-1,24 <sup>a</sup> ±0,17	2,95 <sup>b</sup> ±1,24	121,22 <sup>c</sup> ±14,69

Para cada formulação independente, resultados na mesma linha seguidos de mesma letra não são significativos ao nível de 5% no teste de Tukey.

\*U-GC: Urucum- Goma do Cajueiro

\*U-GCA: Urucum-Goma do Cajueiro e Arábica (1:1)

\*U-GA: Urucum- Goma Arábica

Em outro estudo realizado por Barbosa (2009) com a bixina encapsulada, observou-se o mesmo resultado ao desse estudo, quando que a bixina em meio com gel + MD/GA<sub>1:1</sub> recebeu menor proteção do que em meio gel + MD/GA<sub>4:1</sub> indicando que o maior percentual de GA no meio foi fundamental na estabilidade do carotenóide, provavelmente devido ao aumento da dispersabilidade do carotenóide no meio, ocasionada provavelmente por sua excelente capacidade emulsificante (MCNAMEE; O'RIORDAN; O'SULLIVAN, 2001).

## 5 CONCLUSÕES

Houve formação de microcápsulas para todos os sistemas estudados neste trabalho, porém a goma do cajueiro não foi considerada um bom agente encapsulante devido aos baixos valores da percentagem de eficiência e dos altos teores de bixina superficial, assim como os resultados apresentados nos testes de estabilidade.

Cabe ressaltar que os experimentos de caracterização e estabilidade executados neste trabalho não são suficientes para provar que a goma do cajueiro pode ser utilizada como agente encapsulante em sistemas alimentícios, são necessários mais testes que permitam a confirmação dessa hipótese.

A obtenção de bixina encapsulada utilizando a goma do cajueiro como material de parede originou microcápsulas com morfologia semelhante às obtidas utilizando a goma arábica e associadas das gomas, independente do processo utilizado.

O método de microencapsulação por liofilização foi o que levou a menor degradação da bixina encapsulada, quando comparado ao de atomização, devido à formação de microcapsulas maiores e, conseqüentemente, apresentar uma menor difusão do núcleo como também uma menor superfície de contato com os efeitos deletérios.

As microcápsulas contendo apenas goma do cajueiro como material de parede, com teor de sólidos 30%, apresentou maiores variações dos parâmetros avaliados ao longo do tempo, comparados às demais microcápsulas obtidas.

Pelos resultados colorimétricos e quantificação de bixina observou-se que os produtos mostraram maior estabilidade quando armazenados ao abrigo da luz, comprovando o efeito deletério da luz ao corante de bixina.

A análise colorimétrica mostrou ser uma boa análise para avaliar qualitativamente o corante encapsulado, visto que os parâmetros colorimétricos sofreram alterações consideráveis com o tempo.

As microcápsulas, como obtidas, apresentaram menores alterações nos parâmetros colorimétricos do que aqueles ressolubilizados em solução-tampão (sistema modelo), podendo as três formulações serem empregadas em produtos alimentícios com pH 4,0.

## REFERENCIAS

- AGNER,A.R.;BARBISAN,L.F.;SCOLASTICI,C.;SALVADORI,D.M.F.Absence of carcinogenic and anticarcinogenic effects of annatto in the rat liver médium-term assay.**Food and Chemical Toxicology**,v.42, p.1687-1693, 2004.
- AGROLINK. Produtividade estimula cultivo de urucum em Minas Gerais. Disponível em <http://www.agrolink.com.br/noticias/> . Acessado em 20 de outubro de 2010.
- ALVES, C.C.O.; RESENDE, J.V.; CRUVINEL,R.S.R; PRADO, M.E.T. Estabilidade da microestrutura e do teor de carotenóides de pós obtidos da polpa de pequi (Caryocar brasiliense Camb.) liofilizada .**Ciências e Tecnologia de Alimentos**,v.28, p. 830-839, 2008.
- ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Resolução nº 4 de 24 de novembro de 1999 <<http://www.anvisa.gov.br.>>.Acessado em 20 de Outubro de 2010.
- APROVERDE- Cultura do Urucum. Disponível em <http://www.aproverde.com.br/2010/07/cultura-do-urucum.html>. Acessado em 10 de Setembro de 2011.
- ARAÚJO, J.M.A. **Química de alimentos: teoria e pratica**. 3ªEdição. Viçosa-UFV, 2004.
- ASTOLFI-FILHO, ZAILER; SOUZA, ANA C.; REIPERT, ÉRIKA C. D. AND TELIS, VÂNIA R. N.. Encapsulação de suco de maracujá por co-cristalização com sacarose: cinética de cristalização e propriedades físicas. **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, v.25, p. 795-801, 2005.
- AZEEZ,O.S. Production of gum from cashew tree látex.Leonardo Eletronic .**Journal of Practices and Technologies**,v.7, p-17-22, 2005.
- AZEREDO, H.M.C.Encapsulação:Aplicação à tecnologia de Alimentos. **Alimentos e Nutrição**, v. 16, p. 89-97, 2005.
- ANWAR, S.H.; KUNZ,B. The influence of drying methods on the stabilization of fish oil microcapsules: Comparison of spray granulation, spray drying, and freeze drying. **Journal of Food Engineering**, v.105, p.367–378, 2011.
- BARBOSA,M.I.M.J. **Microcápsulas de bixina: obtenção, aplicação e estudos de fotodegradação em sistemas-modelo**. 2009.155p.Tese ( Doutorado em Engenharia de Alimentos.Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2009.
- BARBOSA,M.I.M.J.;BORSARELLI,C.D.;MERCADANTE,A.Z.Light stability of spray-dried bixin encapsulated with different edible polysaccharide preparations. **Food Research International**, v.38, p.989–994, 2005.
- BARBOSA,M.I.M.J.;MERCADANTE,A.Z. Avaliação da estabilidade das microcápsulas de bixina em diferentes matrizes alimentícias. **Tecnologia e Ciência Agropecuaria**, v.2, p.23-26, 2008.

BARROS, F.A.R.; STRINGHETA, P.C. Microencapsulação de antocianinas. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, ano IX, p.18-24, 2006

BLANCH, G.P., CASTILLO, M.L.R., CAJA, M.M., PÉREZ-MENDEZ, M., SANCHEZ-CORTES, S. Stabilization of all-trans-lycopene from tomato by encapsulation using cyclodextrins. **Food Chem.** v.105, p.1335–1341, 2007

BOBIO, F.O.; BOBIO, P.A. **Introdução à química do alimentos**. 2ª edição. São Paulo: Livraria Varela, 1992.

BORGOGNONI, C.F. **Microencapsulação por liofilização de d-limoneno em maltodextrina e quitosana modificada**. 2005. 123p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

BRASIL. ANVISA. Resolução no 44/77, de 1977 (DOU – Seção I, 01/02/78 e 24/04/78). Disponível: <http://www.anvisa.gov.br>. 2011. Acesso em 17 de Agosto de 2011.

CANO-CHAUCA, M.; STRINGHETA, P. C.; RAMOS, A. M.; CAL-VIDAL, J. 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, p. 429-428, 2005

CARDIM, R. Urucum nas ruas paulistas. Disponível em <http://arvoresdesaopaulo.wordpress.com/tag/frutos-do-urucum/>. Acessado em 02 de Setembro de 2011.

CARVALHO, P.R. N. Potencialidades dos corantes naturais. **Revista Brasileira de Corantes Naturais**, v 1, p.242-243, 1992.

CARVALHO, J.S.R. **Encapsulamento de óleo essencial de em matrizes de gelatina e gelatina/sacarose**. 2009. 90p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Alimentar). Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa, 2009.

CHECCHI, H.M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. 2ª Ed- Campinas, SP: Editora da Unicamp. 2003. 210p.

CHR. HANSEN INDÚSTRIA. Corantes naturais: tecnologia a serviço de uma alimentação saudável. **Food ingredients Brasil**, nº 18, 2011.

CLARK, J.P. Food encapsulation: capturing one substance by another. **Food Technology**, v.56, p.63-65, 2002.

CONSTANT, P. B. L. **Extração, caracterização, e aplicação de antocianinas de açaí (Euterpe oleracea, M)**. 2003. 183p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2003.

CONSTANT, P. B. L. Microencapsulamento de bixina: agentes encapsulantes, avaliação da qualidade e aplicações. 1999. 136p. **Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)**. Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 1999.

CONSTANT, P. B. L.; STRINGHETA, P. C.; SANDI, D. Corantes alimentícios. **Bo letim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 20, p. 203-220, 2002.

CORLETT, F. M. F. **Qualidade fisiológica de sementes de urucum (bixa orellana L.) armazenadas em diferentes ambientes e embalagens**. 2004.94p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Sementes.Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel. Universidade Federal de Pelotas.Porto Alegre, 2004.

COSTA, S. M.O. ; RODRIGUES,J.F.; PAULA, R. C.M. Monitorização do processo de purificação de gomas naturais: goma do cajueiro. **Polímeros: Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.6, 1996.

COSTA,E.C.**Secagem Industrial**.1ªEd.São Paulo. Blücher. 2007.177p.

CUNHA, P.L.R.;PAULA,R.C.M.;FEITOSA,J.P.A. Polissacarídeos da biodiversidade brasileira: uma oportunidade de transformar conhecimento em valor econômico. **Química Nova**, v. 32, p.649-660, 2009

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos de Fennema**. 4. Ed. Porto Alegre. Artemed. 2010. 900p

DEPYPERE,F.;DEWETTINCK,K.;RONSSE,F.;PIETERS,J.G.Food powder microencapsulation:principles,problems and oportunities. **Applied Biotechnolgy, Food Science and Policy**.v.1, p.75-94, 2003.

DESAI, K. G. H.; PARK, H. J. Recent developments in microencapsulation of food ingredients. **Drying Technology**, v.23, p.1361-1394, 2005.

DESOBRY, S. A.; NETTO, F. M.; LABUZA, T. P. Comparison of spray-drying, drum drying and freeze-drying for  $\beta$ -carotene encapsulation and preservation. **Journal of Food Science**, v.62, p.1158 – 1162, 1997.

DIB TAXI, C. M. A. ;MENEZES, H. C. ;SANTOS, A. B. ; GROSSO, C. R. F. Study of the microencapsulation of camu-camu (*Myrciaria dubia*) juice. **Journal Microencapsulation** ,v. 20, p.443–448, 2003.

ELIZALDE, B. E; HERRERA, M. L.; BUERA, M. P. Retention of  $\beta$ -carotene encapsulated in a trehalose-based matrix as affected by water content and sugar crystallization. **Journal of Food Science**, v. 67, p. 3039-3045, 2002.

ERSUS,S., YURDAGEL,U. Microencapsulation of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucuscarota L.*) by spray drier. **Journal of Food Engineering**,v. 80 p.805–812, 2007.

FANG,Z.;BHANGADARI,B. Encapsulation of polyphenols e a review. **Trends in Food Science e Technology**, v.20, p. 1-14, 2010.

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

FELLOWS, P.J. **Tecnologia do processamento de alimentos**. 2ª edição. Artmed, 2006.

FOOD& INGREDIENTS. As gomas exudadas de plantas. **Revista Food Ingredientes Brasil** nº 17, Abril de 2011. Disponível <http://www.revista-fi.com/materias/176.pdf>. Acesso em 20 de Outubro de 2011.

FUCHS, M.; TURCHIULLI, C.; BOHIN, M.; CUVELIER, M.E; ORDANNAUD, C.; PEYRAT-MAILLARD, M.N.; DUMOULIN, E. Encapsulation of oil in powder using spray drying and fluidized bed agglomeration. **Journal of Food Engineering**, v. 75, p.27-35, 2006.

GABAS, V.G.S.; CAVALCANTI, O.A. Influência da adição da goma arábica em filmes isolados de polímero acrílico. Estudo das propriedades de intumescimento e de permeabilidade. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v.39, p.441-448, 2003.

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

GLOBO RURAL. Produção de urucum. Disponível em <http://globoruraltv.globo.com/GRural/0,27062,LTO0-4370-323068,00.html>. 2008. Acessado em 20 de Setembro de 2010.

GOUIN, S. Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. **Food Science and Technology**, v.15, p.330-347, 2004.

HEINZELMANN, K.; FRANKE, K. Using freezing and drying techniques of emulsions for the microencapsulation of fish oil to improve oxidation stability. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 12, p. 223-229, 1999.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análises de alimentos**. v. 1, 3ª Ed. São Paulo, 2008, 533p.

JAFARI, S.M.; ASSADPOOR, E.; HE, Y.; BHANDARI, B. Encapsulation efficiency of food flavors and oils during spray drying. **Drying Technology**, v.26, p.816-835, 2008.

JUNIOR, A.A.S. **Micropartículas biodegradáveis para a liberação prolongada intraocular de fármacos**. 2005. 140p. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas). Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2005.

KANAKDANDE, D.; BHOSALE, R.; SINGHAL, R. S. Stability of cumin oleoresin microencapsulated in different combination of gum arabic, maltodextrin and modified starch. **Carbohydrate Polymers**, v.67, p. 536–541, 2007.

KAUSHIK, V.; ROOS, Y.H. Limonene encapsulation in freeze-drying of gum Arabic–sucrose–gelatin systems. **Food Science and Technology**, v.40, p.1381–1391, 2007.

KONICA MINOLTA, Konica Minolta Sensing, Inc. **Precise color communication. Color control from perception to instrumentation.** Daisennishimachi, Sakai. Osaka, Japan. 1998.59p.

KRISHNAN,S.;BHOSALE,R.;SINGHAL,R.S. Microencapsulation of cardamom oleoresin:Evaluation of blends of gum arabic,maltodextrin and modified starch as wall materials.**Carbohydrate Polymers**, v.61, p.95-102, 2005.

LANDIM, E.M.C. **Obtenção, caracterização e avaliação da estabilidade de pigmentos naturais microencapsulados.** 2008.90p. Dissertação ( Mestrado em Tecnologia de Alimentos).Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

LIMA, A.C.; SANTOS, R. A. ALMEIDA, F. A.G. BANDEIRA,C.T. Estimulantes químicos na extração da goma de cajueiro(anacardium occidentale, L.). **Ciência Rural**, v. 31, p.409-415, 2001.

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

MAN, Y.B.C.; IRWANDI, J.; ABDULLAH, W.J.W.Effect of different types of maltodextrin an drying methodos on physico-chemical and sensory properties of encapsulated durain flavour. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.79, p.1075-1080, 1999.

MATA,M.E.R.M.;MEDEIROS,S.S.A.;DUARTE,M.E.M. Microencapsulamento do umbu em pó com diferentes formulações de maltodextrina: estudo do tamanho das partículas por microscopia eletrônica. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**,v.7, p.59-70, 2005

MATIOLI, G; RODRÍGUEZ-AMAYA, D. Licopeno encapsulado com goma arábica e maltodextrina: Estudo da estabilidade. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 5, p.197-203, 2002

MATIOLI, G; RODRÍGUEZ-AMAYA, D. Microencapsulação Licopeno com ciclodextrina.**Brazilian Journal of Food Technology**, v.23,p. 102-105, 2003.

McNAMEE, B. F.; O'RIORDAN, E. D.; O'SULLIVAN, M. Effect of partial replacement of gum Arabia with carbohydrates on its microencapsulation properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 3385-3388, 2001.

MINEMOTO, Y.; HAKAMATA K.; ADACHI S.; MATSUNO R. Oxidation of linoleic acid encapsulated with gum arabic or maltodextrin by spray-drying. **Journal of Microencapsulation**, v.19, p.181-189, 2002.

MOREIRA,G.E.G.**Obtenção e caracterização de extrato microencapsulado de resíduo agroindustrial de acerola.**2007.86p.Dissertação (Mestrado em Engenharia Química).Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal,2007.

- MOTHÉ, C. G.; RAO, M. A. Rheological behavior of aqueous dispersions of cashew gum and gum arabic: effect of concentration and blending. **Food Hydrocolloids**, v. 13, p. 501-506, 1999.
- MOTHÉ, C.G.;CORREIA,D.Z. Caracterização reológica de blendas de gomas cajueiro e xantana em suco. **Revista Analytica** .v.2, p.59-64, 2002.
- MOTLAGH,S.;RAVINES,P.;KARAMALLAH,K.A.;MA,Q. The analysis of Acacia gums using electrophoresis.**Food Hydrocolloids**, v. 20, p.848-854, 2006
- MOZAFARI, M. R.; KHOSRAVI-DARANI, K.; BORAZAN, G. G.; CUI, J.; PARDAKHTY, A.; YURDUGUL, S. Encapsulation of food ingredients using nanoliposome technology. **International Journal of Food Properties**, v.11, p.833-844, 2008.
- MUKAI-CORREA,R.; PRATA, A.S.; ALVIM, I.D.; GROSSO,C. Caracterização de Microcápsulas Contendo Caseína e Gordura Vegetal Hidrogenada Obtidas por Gelificação Iônica. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.8, p. 73-80, 2005.
- NACHTIGALL, A.M.; SILVA, P.I.; BERTOLDI, M. C.;STRINGHETA, P.C.Estudo da saponificação em pigmentos de urucum. **Ciênc.Tecnol.Aliment**, v.29, p.873-878, 2009.
- NUNES, I. L.; MERCADANTE, A. Z. Encapsulation of lycopene using spray-drying and molecular inclusion processes. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.50, p. 893-900, 2007.
- OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M.A.B.; SPOTO, M.H.F. **Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Barrueri, Editora Manole Ltda, 2006, 612p.
- OLIEVIRA, A.P.S.;JACQUES, G.F.; NERY, V.V.C.; ABRANTES, S.Consumo de corantes artificiais em balas e chicletes por crianças de seis a nove anos.**Revista Analytica**,v. 8, p. 79-85, 2009.
- OLIVEIRA, J. S. **Caracterização, extração e purificação por cromatografia de compostos de urucum (Bixa orellana L.)**. 2005.215p. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- OLIVEIRA, L.A. A goma do cajueiro(*Anacardium occidentale*, L.) como sistema inovador de extração líquido-líquido.**Exacta**,v.5,p.145-154, 2007.
- ORDÓÑEZ, J.A.**Tecnologia de Alimentos**. 1ªEd. PortoAlegre. Artemed.2005.293p.
- PAGANI,M.M. **Obtenção de suco de acerola (malpighia emarginata d.c.) concentrado e pós estáveis através da integração dos processos de separação por membranas e microencapsulação por atomização**.2010.183p.Tese (Doutorado no Instituto de Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

PAULA, R. C. M., RODRIGUES, J. F. Composition and rheological properties of cashew tree gum, the exudate polysaccharide from *Anacardium occidentale* L. **Carbohydrate Polymers**, v. 26, p. 177-181, 1995.

PÉREZ-ALONSO, C.; BÁEZ-GONZÁLEZ, J. G.; BERISTAIN, C. I.; VERNON-CARTER, E. J.; VIZCARRA-MENDOZA, M. G. Estimation of the activation energy of carbohydrate polymers blends as selection criteria for their use as wall material for spray-dried microcapsules. **Carbohydrate Polymers**, v. 53, p. 197-203, 2003.

POLTRONIERI, M. C. Urucum: o pigmento que vale ouro. Disponível em [www.agrosoft.org.br/agropag/210722.htm](http://www.agrosoft.org.br/agropag/210722.htm). Acessado em 26 de Agosto de 2010.

PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Corantes artificiais em alimentos. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 14, p. 237-250, 2003.

PRADO, S. M., BUERA M. P., ELIZALDE, B. E. Structural collapse prevents  $\beta$ -carotene loss in a super-cooled polymeric matrix. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 79-85, 2006.

PRENTICE-HERNANDEZ, C.; RUSIG, O.; CARVALHO, P. R. N. Efeito do pH na quantidade de bixina obtida em extratos alcalinos de urucum (*Bixa orellana* L.). **Revista Brasileira de Corantes Naturais**, v. 1, p. 182-187, 1992.

RASCÓN, M. P.; BERISTAIN, C. I.; GARCÍA, H. S.; SALGADO, M. A. Carotenoid retention and storage stability of spray-dried encapsulated paprika oleoresin using gum Arabic and Soy protein isolate as wall materials. **Food Science and Technology**, v. 44, p. 549-557, 2011.

RATTI, C. Hot air and freeze-drying of high-value foods: a review. **Journal of Food Engineering, London**, v. 49, p. 311-319, 2001.

REINECCIUS, G. A. Controlled release techniques in the food industry. In: RISCH & REINECCIUS. Encapsulation and controlled release of food ingredients, **ACS Symposium Series 590, American Chemical Society**, p. 9-15, 1995.

REINECCIUS, G. A. Flavor encapsulation. **Food Review International**, v. 5, p. 146-176, 1989.

RIGUETTO, A. M. **Caracterização físico-química e estabilidade de suco de acerola verde microencapsulado por atomização e liofilização**. Campinas, 178 p. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 2004.

ROCHA, G. A.; FÁVARO-TRINDADE, C. S.; GROSSO, C. R. F. Microencapsulation of lycopene by spray drying: Characterization, stability and application of microcapsules. **Food and bioproducts processing**, v. 90, p. 37-42, 2012.

RODRIGUES, J. F.; PAULA, R. C. M.; COSTA, S. M. O.; Métodos de Isolamento de Gomas Naturais: Comparação Através da Goma do Cajueiro (*Anacardium occidentale* L.). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 31-36, 1993.

- RODRIGUES, R. A. F. **Preparo, caracterização e avaliação funcional de microcápsulas obtidas por spray-drying, contendo extrato de café crioconcentrado**. 2004. 258p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2004.
- ROHDE, D. C.; SILVEIRA, S. O. ; VARGAS, V. R. A. O uso do corante urucum (*Bixa orellana* L.) na técnica de coloração histológica. **Revista Brasileira de Análises Clínicas**, v. 38, p.119-121, 2006.
- ROSA, E.D.; TSUKADA, M.; FREITAS, L.A.P. Secagem por atomização na indústria alimentícia: fundamentos e aplicações. Disponível em < [www.fcf.usp.br/Ensino/.../secagem%20de%20materiais.pdf](http://www.fcf.usp.br/Ensino/.../secagem%20de%20materiais.pdf)> Acessado dia 20 de outubro de 2010.
- ROSENBERG, M.; TALMON, Y.; KOPELMAN, I. J. Factors affecting retention in spraydrying microencapsulation of volatile materials. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 36, p. 1288-1294, 1990.
- SANTOS, A. B.; FERREIRA V. P.; GROSSO, C. R. F. Microcápsulas: Uma alternativa viável. Microencapsulação de produtos sensíveis à oxidação óleo-resina de pimenta. **Biociência, Ciência e Desenvolvimento**, v.3, p.26-30, 2000.
- SANTOS, A.B.; FAVARO-TRINDADE, C.S.; GROSSO, C. R. F. Preparo e caracterização de microcápsulas de oleoresina de pimenta obtidas por atomização. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.25, p. 322-326, 2005.
- SARUBBO, L.A.; CAMPOS-TAKAKI, G.M.; PORTO, A.L.F.; TAMBOURGI, E.B.; OLIVEIRA, L.A. A goma do cajueiro como sistema inovador de extração líquido-líquido. **Revista Exacta**, v.5, p.145-154, 2007
- SARUBBO, L.A.; OLIVEIRA, L.A.; PORTO, A.L.F.; DUARTE, H.S.; CARNEIRO-LEÃO, A.M.A.; LIMA-FILHO, J.L.; CAMPOS-TAKAKI, G.M.; TAMBOURGI, E.B. New aqueous two-phase system based on cashew-nut tree gum and poly(ethylene glycol). **Journal of Chromatography B**, v.743, p.79-84, 2000.
- SATYANARAYANA, A.; PRABHAKARA, P.G. R.; RAO, D.G. Chemistry, processing and toxicology of annatto (*Bixa orellana* L.). **Journal of Food Science and Technology**, v.40, p.131-141, 2003.
- SCOTTER, M J., THORPE, S. A., REYNOLDS, S.L., WILSON, L. A., e STRUTT, P. R. Characterization of the Principal Colouring Components of Annatto Using High Performance Liquid Chromatography with Photodiode-array Detection. **Food Additives and Contaminants**, v.11, p.301-315, 1994.
- SEMYONOV, D.; RAMON, O.; KAPLUN, Z.; LEVIN-SRENER, L.; GUREVICH, N.; SHIMONI, E. Microencapsulation of *Lactobacillus paracasei* by spray freeze drying. **Food Research International**, v.43, p.193-202, 2010.

SENSATO, V. Tecnologia garante extração limpa de corante do urucum. Universidade Estadual de Campinas- **Jornal da Unicamp**, 2007.

SHAIKH, J.; BHOSALE, R.; SINGHAL, R. Microencapsulation of black pepper oleoresin. **Food Chemistry**, v. 94, p. 105-110, 2006.

SHU, B.; YU, W.; ZHAO, Y.; LIU, X. Study on microencapsulation of lycopene by spray-drying. **Journal of Food Engineering**, v. 76, p. 664-669, 2006.

SILVA, P. I. **Métodos de extração e caracterização de bixina e norbixina em sementes de urucum (Bixa orellana L.)**. 2007.159p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2007.

SILVA, P. I.; STRINGHETA, P. C. Desenvolvimento de técnicas de extração de pigmentos de urucum e avaliação econômica para a implantação de uma unidade industrial em pequena escala. **In: Produção de Alimentos: Busca de soluções para a fome – Prêmio Jovem Cientista e Prêmio Jovem Cientista do Futuro – Edição 2004**. Porto Alegre: Gráfica e editora. Porto Alegre-RS, p. 145-171, 2005

SILVA, P. I.; NACHTIGALL, A. M.; STRINGHETA, P. C. Fatores que influenciam a reação de saponificação dos carotenóides presentes no urucum (bixa orellana L.). **Ciência e Agrotecnologia**, v. 33, p. 1892-1897, 2009

SPADA, J. C. **Uso do amido de pinhão como agente encapsulante**. 2011.165p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

SOOTTITANTAWAT, A.; BIGEARD, F.; YOSHIIH.; FURUTA, T.; OHKAWARA, M.; LINKO, P. Influence of emulsion and powder size on the stability of encapsulated d-limonene by spray drying. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v.6, p.107– 114, 2005.

STRINGHETA, P. C. **Identificação da estrutura e estudo da estabilidade das antocianinas extraídas da fluorescência de capim gordura (Melinis minutiflora, Pal de Beauv)**. São Paulo, 1991. 138 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1991.

SUAVE, J.; DALL'AGNOL, E. C.; PEZZIN, A. P. T.; SILVA, D. A. K.; MEIER, M. M.1; SOLDI, V. Microencapsulação: Inovação em diferentes áreas. **Health and Environment Journal**, v. 7, p.12-20, 2006.

SUTTER, S. C.; BUERA, M. P.; ELIZALDE, B. E.  $\beta$ -Carotene encapsulation in a mannitol matrix as affected by divalent cations and phosphate anion. **International Journal of Pharmaceutics**, v.332, p. 45-54, 2007

TEIXEIRA, M. I.; ANDRADE, L. R.; FARINA, M.; ROCHA -LEÃO, M. H. M . Characterization of short chain fat acids microcapsules produced by spray drying. **Materials**

**Science e Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems**, v.24, p.653-658, 2004

THEVENET, F. .Acacia gums: Stabilisers for flavour encapsulation. In: S. J. Risch, G.A. Reineccius (Eds.), Flavour encapsulation.. **Washington, DC: American Chemical Society**. ACS symposium series 370.p. 37–44, 1988.

THIAGU, R.; ONWUZULU, O.C.;RAMANA, K.V.R. A non-destructive measurement of pigments of whole tomato by reflectance technique. **Journal of Food Science e Technology**, v.30, p.92-96, 1993.

UBBINK, J.; KRÜGER, J. Physical approaches for the delivery of active ingredients in foods. **Trends in Food Science and Technology**, v. 17, p. 244-254, 2006.

UFRGS.Corantes naturais x Corantes Artificiais.Seminários,2004.Disponível em: [www.ufrgs.br/alimentus/med/2004-01/seminarios/corantes.doc](http://www.ufrgs.br/alimentus/med/2004-01/seminarios/corantes.doc) .Acessado em 17 de Janeiro de 2010.

VAIDYA, S.; BHOSALE, R.; SINGHAL, R. Microencapsulation of cinnamon oleoresin by spray drying using different wall materials. **Drying Technology**, v. 24, p. 983-992, 2006

VALDUGA,E .;LIMA,L.; PRADO, R.;PADILHA, F. F.; TREICHEL, H. Extração, secagem por atomização e microencapsulamento de antocianinas do bagaço da uva isabel (vitis labrusca) .**Ciência e Agrotecnologia**, v. 32, p. 1568-1574, 2008.

VERBEKEN, D.; DIERCKX, S.; DEWETTINCK, K. Exudate gums: occurrence,production, and applications. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.63, p.2-10, 2003.

VERISSIMO, S.A. **Extração, caracterização e aplicação do corante de urucum(Bixa orellana L.) no tingimento de fibras naturais**. 2003.99p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2003.

VOLP, A. C. P.; RENHE, I.R.T.; STRINGUETA, P.C. Pigmentos naturais bioativos. **Alimentos e Nutrição**, v.20, p. 157-166, 2009.

WAGNER, L. A.; WARTHESEN, J. J. Stability of spray-dried encapsulated carrots carotenes. **Journal of Food Science**, v.60, p.1048 – 1053, 1995.

WATANABE, Y., FANG, X., ADACHI, S., FUKAMI, H., MATSUNO, R. Oxidation of6-O-arachidonoyl L-ascorbate microencapsulated with a polysaccharide by spray-drying **Lebensmittel – Wissenschaft und Technologie – Food Science and Technology**, v.37, p.395-400, 2004.

**APÊNDICE A-** Análise de variância (ANOVA) para a solubilidade das microcápsulas obtidas pelos processos de atomização e liofilização utilizando os materiais de parede (GC, GCA e GA).

Fonte Variação	GL	Quadrado médio (QM)
Processo	1	0,0001 <sup>ns</sup>
Erro (a)	4	0,0016
Formulações	2	0,0028 <sup>ns</sup>
Interação	2	0,0006 <sup>ns</sup>
Erro (b)	8	0,0035

Significativo ao nível de 5% de probabilidade ( $p \leq 0,05$ ) <sup>ns</sup> não significativo ao nível de 5% de probabilidade ( $p > 0,05$ ).

GL: Grau de liberdade

**APÊNDICE B** - Análise de variância das amostras pelo processo de atomização e liofilização, com as formulações (U-GC, U-GCA e U-GA) armazenadas na presença de luz por 40 dias a temperatura de  $25 \pm 2$  °C- Coordenadas de cor L\*, a\*, b\*, Chroma (c\*) e ângulo Hue (H\*).

FV	GL	Quadrado médio (QM)				
		L*	a*	b*	Chroma	ângulo Hue
Proceso	1	1578,2896*	58,0810 <sup>ns</sup>	33,0876*	0,0810 <sup>ns</sup>	1778,6667 <sup>ns</sup>
Erro(a)	4	61,7893	9,7827	0,9500	1,5405	268,5042
Trat	2	10,6119 <sup>ns</sup>	34,1236*	1,9979 <sup>ns</sup>	20,1480 <sup>ns</sup>	419,3171*
Interação de Processo e Trat	2	9,7785 <sup>ns</sup>	14,5486 <sup>ns</sup>	3,0542 <sup>ns</sup>	13,9881 <sup>ns</sup>	105,9945 <sup>ns</sup>
Erro (b)	8	8,5335	5,0801	4,6804	7,7016	42,9007
Tempo	4	117,7342*	35,0024*	23,9052*	50,2088*	277,5332*
Interação de Processo e Tempo	4	2,0643 <sup>ns</sup>	1,9957 <sup>ns</sup>	12,5342*	11,6605*	29,3996*
Interação de Trat e Tempo	8	1,3811 <sup>ns</sup>	0,3596 <sup>ns</sup>	0,8133 <sup>ns</sup>	1,0731 <sup>ns</sup>	6,7451 <sup>ns</sup>
Interação de Processo Trat e Tempo	8	2,0883 <sup>ns</sup>	0,8172 <sup>ns</sup>	1,5500 <sup>ns</sup>	2,1998 <sup>ns</sup>	4,6813 <sup>ns</sup>
Erro ©	48	1,8763	0,8468	1,3516	1,9674	4,2665

\* significativo ao nível de 5% de probabilidade; ns – não significativo ao nível de 5% de probabilidade

FV: Fonte de Variação

GL: Grau de Liberdade

**APÊNDICE C** - Análise de variância das amostras pelo processo de atomização e liofilização, com as formulações (U-GC, U-GCA e U-GA) armazenadas na ausência de luz por 40 dias a temperatura de  $25 \pm 2$  °C- Coordenadas de cor L\*, a\*, b\*, Chroma (c\*) e ângulo Hue (H\*).

FV	GL	Quadrado médio (QM)				
		L*	a*	b*	Chroma	ângulo Hue
Proceso	1	1316,0678*	85,7708*	288,226*	64,9400 <sup>ns</sup>	4487,9010*
Erro(a)	4	29,3839	4,5103	25,4784	15,7218	236,9245
Trat	2	5,9484 <sup>ns</sup>	36,5424*	9,2999 <sup>ns</sup>	35,5125*	122,3561*
Interação de Processo e Trat	2	7,7029 <sup>ns</sup>	12,3958*	4,7553 <sup>ns</sup>	15,5744 <sup>ns</sup>	24,5530 <sup>ns</sup>
Erro (b)	8	7,7945	2,7539	4,0662	4,9644	22,8767
Tempo	4	4,0245*	0,6458*	5,2090*	5,2658*	11,5276*
Interação de Processo e Tempo	4	5,2477*	0,7559*	2,3324*	2,4018*	2,3088 <sup>ns</sup>
Interação de Trat e Tempo	8	0,7524*	0,4770*	0,6957 <sup>ns</sup>	1,0726*	1,5557 <sup>ns</sup>
Interação de Processo Trat e Tempo	8	0,5542 <sup>ns</sup>	0,3966 <sup>ns</sup>	0,6176 <sup>ns</sup>	0,8213 <sup>ns</sup>	0,3692 <sup>ns</sup>
Erro ©	48	0,2941	0,2215	0,3419	0,4412	1,4950

\* significativo ao nível de 5% de probabilidade; ns – não significativo ao nível de 5% de probabilidade

FV: Fonte de Variação

GL: Grau de Liberdade

**APÊNDICE D** - Análise de variância dos efeitos dos processos e das formulações nas amostras armazenadas na presença e ausência de luz, a  $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ - Coordenadas de cor  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , Chroma ( $c^*$ ) e ângulo Hue ( $H^*$ ).

<b>Luz, a 25°C</b>						
Quadrado médio(QM)						
FV	GL	$L^*$	$a^*$	$b^*$	Chroma	Hue
<b>Processos</b>	1	1578,2896*	58,0810*	33,0876	0,0810ns	1778,6667*
Repet	2	72,0651*	12,6899*	1,8036ns	0,7869ns	381,3818*
Erro	86	9,408	4,0673	3,2242	5,8438	37,5467
Quadrado médio(QM)						
FV	GL	$L^*$	$a^*$	$b^*$	Chroma	Hue
<b>Formulações</b>	2	10,6119ns	34,1236*	1,9979ns	20,1480*	419,3171*
Repet	2	72,0651ns	12,6899*	1,8036ns	0,7869ns	381,3818*
Erro	85	27,8371	3,9956	3,6044	5,4395	49,0476
<b>Escuro, a 25°C</b>						
Quadrado médio(QM)						
FV	GL	$L^*$	$a^*$	$b^*$	Chroma	Hue
<b>Processos</b>	1	1316,0678*	85,7708*	288,2258*	64,9400*	4487,9010*
Repet	2	56,2226*	4,8356 <sup>ns</sup>	44,1953*	30,1020*	294,9770*
Erro	86	1,8187	1,7617	1,5262	2,4601	11,3614
Quadrado médio(QM)						
FV	GL	$L^*$	$a^*$	$b^*$	Chroma	Hue
<b>Formulações</b>	2	5,9484 <sup>ns</sup>	36,5424*	9,2999 <sup>ns</sup>	35,5125*	122,3561 <sup>ns</sup>
Repet	2	56,2226*	4,8356 <sup>ns</sup>	44,1935*	30,1020*	294,9770*
Erro	85	17,1833	1,9316	4,7162	2,4175	61,4149

\* significativo ao nível de 5% de probabilidade; ns – não significativo ao nível de 5% de probabilidade

FV: Fonte de Variação

GL: Grau de Liberdade

**APÊNDICE E-** Análise de regressão das amostras pelo processo de atomização e liofilização, com as formulações (U-GC, U-GCA e U-GA) armazenadas na presença de luz por 40 dias a temperatura de  $25 \pm 2$  °C- Coordenadas de cor L\*, a\*, b\*, Chroma (c\*) e ângulo Hue (H\*).

<b>Fonte de Variação</b>	<b>GL</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>	<b>Chroma</b>	<b>Hue</b>
Linear	1	419,7417*	130,8843*	42,9928*	140,0086*	1058,5610*
Falta de ajuste	3	17,0651 <sup>ns</sup>	3,0418 <sup>ns</sup>	17,5427*	20,2755*	17,1906 <sup>ns</sup>
Quadrática	2	462,373*	135,9333*	59,5684*	162,8268*	1062,2742*
Falta de ajuste	2	4,2815 <sup>ns</sup>	2,0383 <sup>ns</sup>	18,0263*	19,0042*	23,9293 <sup>ns</sup>
Cúbica	3	470,937*	138,5662*	80,5877*	185,9393*	1088,5090*
Falta de ajuste	1	0,0000 <sup>ns</sup>	1,4436 <sup>ns</sup>	15,0333*	14,8960*	21,6228 <sup>ns</sup>

\* Significativo ao nível de 5% de probabilidade; ns – não significativo ao nível de 5% de probabilidade

GL: Grau de Liberdade

**APÊNDICE F-** Análise de regressão das amostras através dos processos de atomização e liofilização, com as formulações (U-GC, U-GCA e U-GA) armazenadas na ausência de luz por 40 dias a temperatura de  $25 \pm 2$  °C- Coordenadas de cor L\*, a\*, b\*, Chroma (c\*) e ângulo Hue (H\*).

<b>Fonte de Variação</b>	<b>GL</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>	<b>Chroma</b>	<b>Hue</b>
Linear	1	14,6889 <sup>ns</sup>	2,0480 <sup>ns</sup>	20,1335 <sup>ns</sup>	20,1670*	43,3847 <sup>ns</sup>
Falta de ajuste	3	0,4698 <sup>ns</sup>	0,1785 <sup>ns</sup>	0,2342 <sup>ns</sup>	0,2987 <sup>ns</sup>	0,9085 <sup>ns</sup>
Quadrática	2	14,8724 <sup>ns</sup>	2,3135 <sup>ns</sup>	20,6860 <sup>ns</sup>	20,7508*	45,255 <sup>ns</sup>
Falta de ajuste	2	0,6129 <sup>ns</sup>	0,1350 <sup>ns</sup>	0,07505 <sup>ns</sup>	0,1562 <sup>ns</sup>	0,4276 <sup>ns</sup>
Cúbica	3	15,6316 <sup>ns</sup>	2,4496 <sup>ns</sup>	20,7281 <sup>ns</sup>	20,8488*	45,8781 <sup>ns</sup>
Falta de ajuste	1	0,4667 <sup>ns</sup>	0,1339 <sup>ns</sup>	0,1080 <sup>ns</sup>	0,2145 <sup>ns</sup>	0,2323 <sup>ns</sup>

\* Significativo ao nível de 5% de probabilidade; ns – não significativo ao nível de 5% de probabilidade

GL: Grau de Liberdade

**APÊNDICE G** - Análise de variância das amostras armazenadas na presença e ausência de luz, a  $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ - Bixina total e superficial.

Quadrado médio(QM)			
<b>Luz, a <math>25^{\circ}\text{C} \pm 2</math></b>			
Fonte de Variação	GL	Bixina Total	Bixina superficial
Proceso(P)	1	30,8236ns	236,5849ns
Erro(a)	4	334,1754	137,7541
Form(F)	2	258,6851ns	31,0346ns
Interação de P * F	2	204,3416ns	38,8586ns
Erro (b)	8	76,4171	25,7313
Tempo(T)	4	639,5406*	239,4113*
Interação de P*T	4	28,5135*	45,3889*
Interação de F*T	8	8,2613ns	1,0063ns
Int. P*F*T	8	12,9682ns	1,0578ns
Erro ©	48	9,5363	1,6824

<b>Escuro, a <math>25^{\circ}\text{C} \pm 2</math></b>			
Fonte de Variação	GL	Bixina Total	Bixina superficial
Proceso(P)	1	0,1950ns	130,8510ns
Erro(a)	4	503,5955	168,6156
Form(F)	2	548,6793ns	55,5945ns
Interação de P * F	2	350,8199ns	49,4911ns
Erro (b)	8	155,0281	58,1843
Tempo(T)	4	220,7830*	44,8510*
Interação de P*T	4	24,3401*	61,6763*
Interação de F*T	8	2,1824ns	2,9149ns
Int. P*F*T	8	16,9014ns	5,9503ns
Erro ©	48	8,1217	4,1864

\*Significativo ao nível de 5% de probabilidade ( $p \leq 0,05$ ) <sup>ns</sup> não significativo ao nível de 5% de probabilidade ( $p > 0,05$ ).

GL: Grau de liberdade

**APÊNDICE H** - Análise de variância dos efeitos dos processos e das formulações das amostras armazenadas na presença e ausência de luz, a 25°C ± 2 °C- Bixina total e superficial.

<b>Quadrado médio(QM)</b>						
<b>Luz,a 25°C±2</b>				<b>Escuro,a 25°C±2</b>		
FV	GL	Bixina Total	Bixina superficial	GL	Bixina Total	Bixina superficial
<b>Processos</b>	1	30,8236ns	236,5849*	1	0,1950ns	130,8510*
Repet	2	382,5645*	174,8122*	2	639,8413*	228,8286*
Erro	86	62,8928	20,7383	86	61,5922	18,4933

<b>Quadrado médio(QM)</b>						
<b>Luz,a 25°C±2</b>				<b>Escuro,a 25°C±2</b>		
FV	GL	Bixina Total	Bixina superficial	GL	Bixina Total	Bixina superficial
<b>Formulações</b>	1	258,6851*	31,0346ns	1	548,6793*	55,5945ns
Repet	2	382,5645*	174,8122*	2	639,8413*	228,8286*
Erro	86	57,9086	23,0354	86	49,409	18,9422

\*Significativo ao nível de 5% de probabilidade ( $p \leq 0,05$ ) <sup>ns</sup> não significativo ao nível de 5% de probabilidade ( $p > 0,05$ ).

GL: Grau de liberdade

FV:Fonte de Variação

**APÊNDICE I** - Análise de regressão das amostras armazenadas na presença e ausência de luz, a  $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ - Bixina total e superficial.

Fonte de Variação	Luz, a $25^{\circ}\text{C} \pm 2$ Quadrado médio(QM)			Escuro, a $25^{\circ}\text{C} \pm 2$ Quadrado médio(QM)		
	GL	Bixina Total	Bixina superficial	GL	Bixina Total	Bixina superficial
Linear	1	2350,2565*	746,0311*	1	551,6700*	122,8096*
Falta de ajuste	3	69,3091ns	70,5380*	3	110,4873ns	18,8648ns
Quadrática	2	2481,15*	917,2682*	2	751,7067*	178,1948*
Falta de ajuste	2	38,5156ns	20,1885ns	2	65,7126ns	0,6046ns
Cúbica	3	2481,1552*	957,6435*	3	769,1974*	179,3888*
Falta de ajuste	1	8,3839ns	0,0016ns	1	113,9346ns	0,0153ns

\*Significativo ao nível de 5% de probabilidade ( $p \leq 0,05$ ) <sup>ns</sup> não significativo ao nível de 5% de probabilidade ( $p > 0,05$ ).

GL: Grau de liberdade

**APÊNDICE J** - Análise de variância das amostras pelo processo de atomização e liofilização, nas formulações (U-GC, U-GCA e U-GA) em solução-tampão pH 4,0 (sistema modelo) armazenadas na presença de luz por 40 dias a temperatura de  $25 \pm 2$  °C- Coordenadas de cor L\*, a\*, b\*, Chroma (c\*) e ângulo Hue (H\*).

FV	GL	Quadrado médio (QM)				
		L*	a*	b*	Chroma	ângulo Hue
Proceso	1	3,2314 <sup>ns</sup>	0,4283 <sup>*</sup>	8,3731 <sup>ns</sup>	0,0858 <sup>ns</sup>	10964,83 <sup>*</sup>
Erro(a)	4	3,1703	0,0420	1,1068	0,2038	794,4030
Trat	2	0,6428 <sup>ns</sup>	0,0104 <sup>ns</sup>	2,8983 <sup>*</sup>	0,5059 <sup>ns</sup>	2717,54 <sup>*</sup>
Interação de Processo e Trat	2	2,3540 <sup>ns</sup>	0,0035 <sup>ns</sup>	0,9245 <sup>ns</sup>	0,4757 <sup>ns</sup>	783,09 81 <sup>ns</sup>
Erro (b)	8	1,2184	0,0150	0,4332	0,1776	239,5470
Tempo	8	17,2479 <sup>*</sup>	0,1237 <sup>*</sup>	15,6319 <sup>*</sup>	3,8449 <sup>*</sup>	13406,3 <sup>*</sup>
Interação de Processo e Tempo	8	17,0867 <sup>*</sup>	0,1500 <sup>*</sup>	1,0247 <sup>*</sup>	0,2322 <sup>ns</sup>	1832,61 <sup>*</sup>
Interação de Trat e Tempo	16	1,9950 <sup>ns</sup>	0,0117 <sup>ns</sup>	0,3106 <sup>*</sup>	0,2872 <sup>*</sup>	79,7352 <sup>ns</sup>
Interação de Processo Trat e Tempo	16	0,8943 <sup>ns</sup>	0,0128 <sup>ns</sup>	0,2055 <sup>ns</sup>	0,1750 <sup>ns</sup>	89,2386 <sup>ns</sup>
Erro ©	96	2,0776	0,0145	0,1402	0,1166	76,3424

\* Significativo ao nível de 5% de probabilidade; ns – não significativo ao nível de 5% de probabilidade

FV: Fonte de Variação

GL: Grau de Liberdade

**APÊNDICE L** - Análise de variância das amostras pelo processo de atomização e liofilização, com as formulações (U-GC, U-GCA e U-GA) em solução-tampão pH 4,0 (sistema modelo) armazenadas na ausência de luz por 40 dias a temperatura de  $25 \pm 2$  °C- Coordenadas de cor L\*, a\*, b\*, Chroma (c\*) e ângulo Hue (H\*).

FV	GL	Quadrado médio (QM)				
		L*	a*	b*	Chroma	ângulo Hue
Processo	1	36,1250*	0,0170 <sup>ns</sup>	33,3562 <sup>ns</sup>	9,5687 <sup>ns</sup>	5281,17 <sup>ns</sup>
Erro(a)	4	3,1921	0,0577	5,9454	4,9740	813,9944
Trat	2	16,4160*	0,0276 <sup>ns</sup>	27,5609*	17,48,07*	7679,3891*
Interação de Processo e Trat	2	7,1050 <sup>ns</sup>	0,0337 <sup>ns</sup>	7,1126 <sup>ns</sup>	7,2720 <sup>ns</sup>	349,4941 <sup>ns</sup>
Erro (b)	8	2,5993	0,0382	3,5080	2,9545	604,3860
Tempo	8	6,9981*	0,1283*	3,7179 <sup>ns</sup>	2,3595*	1488,6988*
Interação de Processo e Tempo	8	19,5353*	0,1852*	6,9348 <sup>ns</sup>	1,0462*	2389,5201*
Interação de Trat e Tempo	16	2,0274 <sup>ns</sup>	0,0079 <sup>ns</sup>	0,2589 <sup>ns</sup>	0,0450 <sup>ns</sup>	179,9634 <sup>ns</sup>
Interação de Processo Trat e Tempo	16	1,2591 <sup>ns</sup>	0,0102 <sup>ns</sup>	0,3856*	0,0502 <sup>ns</sup>	199,2100 <sup>ns</sup>
Erro ©	96	1,5441	0,0131	0,1806	0,0705	114,2056

\*significativo ao nível de 5% de probabilidade; ns – não significativo ao nível de 5% de probabilidade

FV: Fonte de Variação

GL: Grau de Liberdade

**APÊNDICE M-** Análise de variância dos efeitos dos processos e das formulações nas amostras armazenadas em solução-tampão pH 4,0 (sistema modelo) na presença e ausência de luz, a  $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ - Coordenadas de cor  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , Chroma ( $c^*$ ) e ângulo Hue ( $H^*$ ).

<b>Luz, a 25°C</b>						
Quadrado médio(QM)						
FV	GL	$L^*$	$a^*$	$b^*$	Chroma	Hue
<b>Processos</b>	1	3,2314*	0,4283*	8,3731*	0,0858 <sup>ns</sup>	10964,8304*
Repet	2	2,8269*	0,0240 <sup>ns</sup>	1,8334 <sup>ns</sup>	0,3499 <sup>ns</sup>	1275,8114 <sup>ns</sup>
Erro	158	3,4679	0,0268	1,0559	0,3462	895,4905
Quadrado médio(QM)						
FV	GL	$L^*$	$a^*$	$b^*$	Chroma	Hue
<b>Formulações</b>	2	0,6428 <sup>ns</sup>	0,0104 <sup>ns</sup>	2,8983 <sup>ns</sup>	0,5059 <sup>ns</sup>	2717,5470 <sup>ns</sup>
Repet	2	2,8269 <sup>ns</sup>	0,0240 <sup>ns</sup>	1,8334 <sup>ns</sup>	0,3499 <sup>ns</sup>	1275,8114 <sup>ns</sup>
Erro	157	3,5024	0,0296	1,0791	0,3425	936,4155
<b>Escuro, a 25°C</b>						
Quadrado médio(QM)						
FV	GL	$L^*$	$a^*$	$b^*$	Chroma	Hue
<b>Processos</b>	1	36,1250*	0,0170 <sup>ns</sup>	33,3562*	9,5687*	5281,1790*
Repet	2	4,5376*	0,08657*	7,4757*	6,0375*	1141,0742 <sup>ns</sup>
Erro	158	3,0672	0,0287	1,3868	0,8004	442,5533
Quadrado médio(QM)						
FV	GL	$L^*$	$a^*$	$b^*$	Chroma	Hue
<b>Formulações</b>	2	16,4160*	0,0276 <sup>ns</sup>	27,5609*	17,4807*	7679,3891*
Repet	2	4,5376 <sup>ns</sup>	0,08665 <sup>ns</sup>	7,4757*	6,0375*	1141,0742 <sup>ns</sup>
Erro	157	3,1077	0,0287	1,257	0,6235	381,1836

**APÊNDICE N-** Análise de regressão das amostras pelo processo de atomização e liofilização, com as formulações (U-GC, U-GCA e U-GA) em solução-tampão (sistema modelo) armazenadas na presença de luz por 40 dias a temperatura de  $25 \pm 2$  °C - Coordenadas de cor L\*, a\*, b\*, Chroma (c\*) e ângulo Hue (H\*).

<b>Fonte de Variação</b>	<b>GL</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>	<b>Chroma</b>	<b>Hue</b>
Linear	1	2,9286 <sup>ns</sup>	0,0556 <sup>ns</sup>	72,6600*	6,6725*	72124,9279*
Falta de ajuste	7	19,2935*	0,1334*	7,4851*	3,4410*	5017,9355*
Quadrática	2	7,1275 <sup>ns</sup>	0,0610 <sup>ns</sup>	108,6151*	17,0618*	98039,2047*
Falta de ajuste	6	21,8093*	0,1548*	2,7401*	2,2829*	1535,2119*
Cúbica	3	24,4135 <sup>ns</sup>	0,0832 <sup>ns</sup>	114,0981*	27,2643*	98355,8074*
Falta de ajuste	5	22,7140*	0,1813*	2,1915*	0,6990*	1778,9338*

\* Significativo ao nível de 5% de probabilidade; ns – não significativo ao nível de 5% de probabilidade

GL: Grau de Liberdade

**APÊNDICE O-** Análise de regressão das amostras pelo processo de atomização e liofilização, com as formulações (U-GC, U-GCA e U-GA) em solução-tampão (sistema modelo) armazenadas na ausência de luz por 40 dias a temperatura de  $25 \pm 2$  °C- Coordenadas de cor L\*, a\*, Chroma (c\*) e ângulo Hue (H\*).

<b>Fonte de Variação</b>	<b>GL</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>Chroma</b>	<b>Hue</b>
Linear	1	4,3739 <sup>ns</sup>	0,5576*	13,0033*	6033,2119*
Falta de ajuste	7	7,3730*	0,0670*	0,5856 <sup>ns*</sup>	839,4827 <sup>ns</sup>
Quadrática	2	15,9034 <sup>ns</sup>	0,5662*	13,4676*	6636,4256*
Falta de ajuste	6	6,6803 <sup>ns</sup>	0,0767*	0,6099 <sup>ns</sup>	878,8608 <sup>ns</sup>
Cúbica	3	23,5269 <sup>ns</sup>	0,7419*	15,1776*	8337,9897*
Falta de ajuste	5	6,4916 <sup>ns</sup>	0,0570*	0,3423 <sup>ns</sup>	714,3202 <sup>ns</sup>

\* Significativo ao nível de 5% de probabilidade; ns – não significativo ao nível de 5% de probabilidade

GL: Grau de Liberdade