Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE EXTRATO MICROENCAPSULADO DE RESÍDUO AGROINDUSTRIAL DE ACEROLA.

Germano Eder Gadelha Moreira

Orientadora: Profa. Dra. Maria de Fátima Dantas de Medeiros

Co-Orientadora: Dra. Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo

Natal/RN
Março/2007

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

Germano Eder Gadelha Moreira

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE EXTRATO MICROENCAPSULADO DE RESÍDUO AGROINDUSTRIAL DE ACEROLA.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre.

Natal/RN
Março/2007

Divisão de Serviços Técnicos
Catalogação da Publicação na Fonte.
UFRN / CT / PPGEQ / Biblioteca Setorial
"Professor Horácio Nicolas Solimo".

Moreira, Germano Eder Gadelha.

Obtenção e caracterização de extrato microencapsulado de resíduo agroindustrial de acerola / Germano Eder Gadelha Moreira. – Natal, 2007.

72 f. : il..

Orientadora: Maria de Fátima Dantas de Medeiros
Co-Orientadora: Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Antioxidantes – Dissertação. 2. Ácido ascórbico – Dissertação. 3. Antocianina – Dissertação. 4. Goma de cajueiro – Dissertação. 5. Material encapsulante – Dissertação. I. Medeiros, Maria de Fátima Dantas de. II. Azeredo, Henriette Monteiro Cordeiro de. III. Título.

RN/UF/BSEQ CDU 66.094.38 (043.3)

MOREIRA, Germano Éder Gadelha – Obtenção e caracterização de extrato microencapsulado de resíduo agroindustrial de acerola. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Engenharia de Processos, Sub-área de Concentração: Alimentos e Biotecnologia, Natal/RN, Brasil.

Orientadora: Prof[a] Dr[a]. Maria de Fátima Dantas de Medeiros
Co-orientadora: Dr[a]. Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo

RESUMO: A acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) é um fruto avermelhado bastante cultivado no Brasil, principalmente no Nordeste. A demanda por esse fruto tem crescido muito, principalmente devido ao seu alto teor de ácido ascórbico. Além do ácido ascórbico, amplamente conhecido por seus efeitos benéficos à saúde, a acerola é rica em antocianinas, que contribuem para o poder antioxidante da fruta. O processamento de acerola produz um resíduo (bagaço) vermelho intenso, geralmente descartado. O processamento desse bagaço para aproveitamento dos compostos de interesse poderia aumentar o valor comercial da acerola e a rentabilidade de seu processamento. Tanto o ácido ascórbico quanto as antocianinas são altamente suscetíveis à degradação, que pode ser reduzida pela aplicação de um processo de microencapsulação, que consiste no "empacotamento" de partículas (núcleo) em uma matriz comestível (encapsulante). Este trabalho foi feito com o objetivo de produzir um extrato microencapsulado a partir de bagaço de acerola, com possibilidades de ser usado pela indústria de alimentos como ingrediente funcional com propriedades antioxidantes e/ou corantes. Os compostos de interesse foram recuperados por prensagem do bagaço diluído em um solvente (solução aquosa de ácido cítrico), utilizando-se um delineamento composto central com duas variáveis: concentração de ácido cítrico no solvente (0-2%), e proporção solvente: bagaço (2:1-6:1). O extrato de bagaço de acerola foi então submetido a microencapsulação por atomização. Foi adotado um delineamento composto central, com três variáveis: temperatura de entrada do atomizador (170°-200°C), proporção mássica encapsulante: sólidos de acerola (2:1-5:1), e percentual de substituição de maltodextrina por goma de cajueiro como material encapsulante (0-100%). A goma de cajueiro foi utilizada por ser um material de composição similar à goma arábica, que é considerada o agente encapsulante por excelência. As condições consideradas "ótimas" para a extração foram: proporção solvente: bagaço, 5:1, e ausência de ácido cítrico no solvente, que resultaram em 82,47% de recuperação de antocianinas e 83,22% de recuperação de ácido ascórbico. A retenção dos compostos de interesse durante a atomização foi favorecida por menores valores de temperatura de entrada, maiores proporções encapsulante/sólidos de acerola e maior grau de substituição de maltodextrina por goma de cajueiro. A goma de cajueiro mostrou-se bastante promissora como material encapsulante. As condições mais adequadas de microencapsulação por atomização, baseadas não apenas na retenção dos compostos de interesse, mas também nas propriedades físicas dos pós obtidos (solubilidade, higroscopicidade e fluidez) foram as seguintes: temperatura de entrada, 185°C; proporção encapsulante/sólidos de acerola, 5:1, tendo o material encapsulante pelo menos 50% de goma de cajueiro.
Palavras-chave: antocianinas; ácido ascórbico; antioxidantes; goma de cajueiro.

BANCA EXAMINADORA:

Presidente: Prof. Dr[a]. Maria de Fátima Dantas de Medeiros

Membros: Dr[a]. Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo (Pesquisadora da Embrapa Agroindústria Tropical)
Prof[a]. Dr[a]. Camila Gambini Pereira (DEQ/UFRN)
Prof[a]. Dr[a]. Maria Laura de Azevedo Passos (Pesquisadora Associada/DEQ-UFSCar)

ABSTRACT

Acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) is a red fruit widely cultivated in Brazil, especially in the Northeastern region. Its increasing demand is attributed to its high ascorbic acid contents. Besides ascorbic acid, widely known by its health-benefit effects, acerola is rich in anthocyanins, which contribute for the antioxidant power of the fruit. Acerola processing produces a bright-red pomace, usually discarded. The further processing of this pomace, in order to explore its antioxidant compounds, could enhance acerola market value and rentability of its processing. Both ascorbic acid and anthocyanins are highly susceptible to degradation, that can be delayed by microencapsulation, which consists on "packing" particles (core) in an edible matrix (wall material). This work has been made with the purpose of producing a microencapsulated acerola pomace extract, which could be used by the food industry as a functional ingredient with antioxidant and coloring properties. Antioxidant compounds were recovered by pressing the pomace diluted in a solvent (a citric acid aqueous solution), by using a central composite design, with two variables: citric acid concentration in the solvent (0-2%), and solvent: pomace mass ratio (2:1-6:1). The acerola pomace extract was then microencapsulated by spray drying. A central composite design was adopted, with three variables: inlet temperature of the spray dryer (170°-200°C), wall material: acerola solids mass ratio (2:1-5:1), and degree of maltodextrin replacement by cashew tree gum as wall material (0-100%). The cashew tree gum was used because of its similarity to arabic gum, which is regarded as the wall material by excellence. The following conditions were considered as optimal for extraction of anthocyanins and ascorbic acid: solvent/pomace ratio, 5:1, and no citric acid in the solvent. 82.47% of the anthocyanins were recovered, as well as 83.22% of the ascorbic acid. Anthocyanin and ascorbic acid retentions were favored by lower inlet temperatures, higher wall material: acerola solids mass ratio and higher maltodextrin replacement by cashew tree gum, which was presented as a promising wall material. The more adequate microencapsulation conditions, based not only on retention of antioxidant compounds but also on physical properties of the final powder, were the following: inlet temperature, 185°C; wall material: acerola solids mass ratio, 5:1, and minimum degree of maltodextrin replacement by cashew tree gum, 50%.

Palavras-chave: anthocyanins; ascorbic acid; antioxidants; cashew tree gum.

Quando não houver saída
Quando não houver mais solução
Ainda há de haver saída
Nenhuma idéia vale uma vida
Quando não houver esperança
Quando não restar nem ilusão
Ainda há de haver esperança
Em cada um de nós, algo de uma criança

Enquanto houver sol, enquanto houver sol
Ainda haverá
Enquanto houver sol, enquanto houver sol

Quando não houver caminho
Mesmo sem amor, sem direção
A sós ninguém está sozinho
É caminhando que se faz o caminho
Quando não houver desejo
Quando não restar nem mesmo dor
Ainda há de haver desejo
Em cada um de nós, aonde Deus colocou

Enquanto houver sol, enquanto houver sol
Ainda haverá
Enquanto houver sol, enquanto houver sol

(Enquanto houver sol – Sérgio Britto – Titãs)

À minha avó por tudo que sou hoje
e, principalmente, pela criação,
educação e exemplo de força e
vitória.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

À minha amada avó, Dulcimar Gadelha, por todos os ensinamentos e incentivo empregados em minha educação e pelo exemplo sempre presente de força e vitória.

Aos meus pais, Vânia Gadelha e José Moreira, pela vida concedida e constante apoio e torcida.

Ao meu irmão, Kaio Breno, pelo apoio e amizade.

Ao meu tio, Francisco Carlos (Tico), pelos ensinamentos e incentivo desde criança.

À minha esposa e eterna namorada, Victoria Menezes, pelo carinho, companheirismo e incentivo nessa dura caminhada.

Ao amigo Leandro Damasceno e à amiga Virna de Farias, pelo companheirismo, amizade e pelo conhecimento compartilhado.

Aos eternos amigos de Engenharia de Alimentos, Daniela Vieira, Ana Paula Souza, Fábio Cruz Castelo, Herbert Castro Lima, Gilnei Pereira, com os quais sempre foi muito bom estudar e dar boas gargalhadas.

Aos grandes amigos Agnus Loureiro, Alberto Ramos, Joaquim Pinheiro e Madson Brito pelo companheirismo e diversão compartilhada desde a adolescência.

Aos amigos Arthur Souza, Manoel Alves e Marcos André e à amiga Kênya Mendes, da Embrapa Agroindústria Tropical, pela amizade e colaboração, principalmente intelectual, para a realização dos experimentos.

Ao amigo Fernando Abreu, da Embrapa Agroindústria Tropical, pelo incentivo durante minha vida acadêmica e profissional.

Aos pesquisadores da Embrapa Agroindústria Tropical, Dr. Edy Brito, Drª. Déborah Garruti e Dr. Gustavo Saavedra, pelo incentivo e atenção sempre dispensada.

À Profª. Drª. Margarida Magalhães da UFRN pela atenção sempre que necessitei.

À Drª. Henriette Azeredo (Ette), pela co-orientação, amizade ao longo desses vários anos, alegria sempre contagiante e confiança e crença em meu trabalho.

À Profª. Drª. Fátima Medeiros, pela orientação, amizade e compreensão em me orientar à distância.

Aos amigos potiguares, Marconi e Josenilton Medeiros (Bigode), Roberta Pegado e Kalyanne Keyly e aos amigos semi-potiguares, Valdir Cotrim, Luisa Cimatti e Antonio Vitor, pelo companheirismo e pela amizade durante o mestrado.

À secretária do PPGEQ, Mazinha, pela paciência e atenção sempre dispensada.

À Embrapa Agroindústria Tropical, pelo estágio e pelas instalações essenciais para a realização de todos os experimentos.

À CAPES, pelo incentivo financeiro para realização deste trabalho.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 ..... **1**

1. INTRODUÇÃO **2**

CAPÍTULO 2 ..... **4**

2. ASPECTOS TEÓRICOS E ESTADO DA ARTE **5**

2.1 – ACEROLA **5**

2.2 – COMPOSTOS ANTIOXIDANTES **5**

2.2.1 – O INTERESSE NOS ALIMENTOS FUNCIONAIS 5
2.2.2 - ANTOCIANINAS 7
2.2.3 - ÁCIDO ASCÓRBICO 10

2.3 – MICROENCAPSULAÇÃO **11**

2.3.1 – HISTÓRICO 11
2.3.2 - PRINCÍPIOS E OBJETIVOS 12
2.3.3 - ATOMIZAÇÃO (*SPRAY DRYING*) 14
2.3.4 – MATERIAIS ENCAPSULANTES 17

2.4. A METOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA **19**

CAPÍTULO 3 ..... **22**

3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS **23**

3.1 – MATÉRIA-PRIMA - RESÍDUO DE ACEROLA **23**

3.2 – OBTENÇÃO DO EXTRATO DE BAGAÇO DE ACEROLA **23**

3.3 – DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE MÁXIMA RECUPERAÇÃO DOS COMPOSTOS DE INTERESSE PELA EXTRAÇÃO **24**

3.4 – OBTENÇÃO DA GOMA DE CAJUEIRO **25**

3.5 - MICROENCAPSULAÇÃO DO EXTRATO DE BAGAÇO DE ACEROLA **25**

3.6 – DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES "ÓTIMAS" DO PROCESSO DE ATOMIZAÇÃO **29**

3.7 – ANÁLISES **30**

CAPÍTULO 4 ..... **33**

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO **34**

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE ACEROLA **34**

4.2. MAXIMIZAÇÃO DA RECUPERAÇÃO DOS COMPOSTOS DE INTERESSE NA EXTRAÇÃO **34**

4.3. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE MICROENCAPSULAÇÃO SOBRE A RETENÇÃO DOS COMPOSTOS DE INTERESSE E AS PROPRIEDADES FÍSICAS DO PÓ **41**

CAPÍTULO 5 ..... **55**

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES **56**

CAPÍTULO 6 ..... **58**

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS **59**

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Estrutura básica do cátion de uma antocianidina. Os grupos R podem ser: H, OH, OMe. (JACKMAN & SMITH, 1996)	8
Figura 2.2	Principais formas de equilíbrio das antocianinas em meio aquoso. (REIN, 2005)	10
Figura 2.3	Alguns modelos de microcápsulas. (A): matriz (microsfera); (B): microcápsula simples; (C): simples, irregular; (D): duas paredes; (E): vários núcleos; (F): agrupamento de microcápsulas (ARSHADY, 1993; GIBBS, 1999)	13
Figura 2.4	Esquema básico de um *spray dryer* para processos de microencapsulação. (MICROBELCAPS, 2006)	16
Figura 2.5	Geração de um delineamento composto central de dois fatores. (NIST, 2006)	20
Figura 3.1	Mini Spray Dryer Büchi B-290. (A) foto; (B) esquema das partes do equipamento	27
Figura 3.2	Coordenadas do sistema CIE Lab de cor	30
Figura 4.1	Diagramas de Pareto referentes aos efeitos dos parâmetros das regressões sobre a recuperação dos compostos de interesse na extração, sendo: S/B (L) e [AC] (L): efeitos dos parâmetros lineares da proporção solvente/bagaço e da concentração de ácido cítrico, respectivamente; S/B (Q) e [AC] (Q): efeitos dos parâmetros quadráticos da proporção mássica solvente/bagaço e da concentração de ácido cítrico, respectivamente; S/B (L) x [AC] (L): efeito de interação entre a proporção mássica solvente/bagaço e a concentração de ácido cítrico	36
Figura 4.2	Valores preditos e observados dos modelos referentes à recuperação dos compostos de interesse pela extração	38
Figura 4.3	Recuperação de antocianinas pela prensagem do bagaço de acerola em meio aquoso	38
Figura 4.4	Recuperação de ácido ascórbico pela prensagem do bagaço de acerola em meio aquoso	39
Figura 4.5	Sobreposição (região destacada) das regiões de máxima recuperação de ácido ascórbico e de antocianinas	40
Figura 4.6	Diagramas de Pareto referentes aos efeitos dos parâmetros das regressões sobre as respostas, sendo: x(L), y(L) e z(L): efeitos dos parâmetros lineares da temperatura de entrada, da proporção sólidos de encapsulante/sólidos de acerola e do percentual de substituição de maltodextrina por goma de cajueiro, respectivamente; x(Q), y(Q) e z(Q): efeitos dos respectivos parâmetros quadráticos	44
Figura 4.7	Valores preditos pelos modelos referentes aos experimentos de microencapsulação e atomização e valores observados experimentalmente	47
Figura 4.8	Curvas de contorno referentes à retenção de antocianinas durante a microencapsulação por atomização. Proporção E/A: Proporção mássica encapsulante: sólidos de acerola	48

Figura 4.9	Curvas de contorno referentes à retenção de ácido ascórbico durante a microencapsulação por atomização. Proporção E/A: Proporção mássica encapsulante: sólidos de acerola	49
Figura 4.10	Curvas de contorno referentes ao ângulo de repouso estático resultante dos testes de fluidez dos pós obtidos por microencapsulação. Proporção E/A: Proporção mássica encapsulante: sólidos de acerola	51
Figura 4.11	Curvas de contorno referentes à higroscopicidade dos pós obtidos por microencapsulação. Proporção E/A: Proporção mássica encapsulante: sólidos de acerola	52
Figura 4.12	Curvas de contorno referentes à solubilidade dos pós obtidos por microencapsulação. Proporção E/A: Proporção mássica encapsulante: sólidos de acerola	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Condições experimentais dos tratamentos de extração aquosa	24
Tabela 3.2	Condições operacionais fixadas	28
Tabela 3.3	Variáveis codificadas do experimento de atomização, com os respectivos valores codificados e reais (decodificados)	28
Tabela 4.1	Recuperação de antocianinas (RP_{AC}) e de ácido ascórbico (RP_{AA}) pela prensagem em meio aquoso do bagaço de acerola	35
Tabela 4.2	Índices estatísticos dos modelos referentes à recuperação de antocianinas (RP_{AC}) e de ácido ascórbico (RP_{AA}) pela prensagem do bagaço	37
Tabela 4.3	Respostas experimentais dos ensaios de microencapsulação por atomização	43
Tabela 4.4	Índices estatísticos dos modelos referentes às respostas dos experimentos de microencapsulação por atomização	45
Tabela 4.5	Coeficientes de regressão (codificados) dos modelos referentes às respostas dos experimentos de microencapsulação por atomização	46

Capítulo 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a crescente preocupação dos consumidores com questões relacionadas à saúde tem impulsionado o desenvolvimento de alimentos com propriedades funcionais, que são aqueles que contêm compostos com potencial para retardar o estabelecimento de doenças e, com isso, melhorar a qualidade e a expectativa de vida (SGARBIERI, 1999). Entre os compostos com propriedades funcionais, um grande destaque tem sido dado aos antioxidantes, que ajudam a proteger o organismo humano contra o estresse oxidativo, associado a um aumento da incidência de câncer e outras doenças degenerativas (SCALBERT & WILLIAMSON, 2000).

A acerola (ou cereja-das-Antilhas) é uma fruta vermelha originária da América Central (MARINO NETTO, 1986), cujo consumo tem crescido nas últimas décadas, graças ao seu apelo de alimento com propriedades antioxidantes, a seu alto teor de ácido ascórbico, assim como à presença de antocianinas, principais pigmentos da acerola (LIMA et al., 2003; MEZADRI et al., 2005). O Brasil tem expandido suas áreas de cultivo da acerola, a ponto de se tornar o principal produtor e exportador mundial desta fruta (MEZADRI et al., 2006). As formas mais comuns de comercialização são: frutos *in natura* congelados, polpa congelada e suco engarrafado (YAMASHITA et al., 2003).

Durante o processamento de acerola para produção de suco ou de polpa congelada, a prensagem das frutas produz um resíduo (bagaço) altamente fibroso, ainda de coloração vermelha bastante intensa, que é muitas vezes descartado, gerando um enorme volume de lixo orgânico durante a safra de acerola. O alto valor comercial das antocianinas e ácido ascórbico presentes nesse bagaço indica que esse resíduo poderia ter um destino bem mais nobre que o descarte. A extração e processamento dos compostos de interesse comercial presentes no bagaço de acerola poderiam aumentar o valor comercial da matéria-prima e a rentabilidade do processamento de acerola.

Entretanto, tanto o ácido ascórbico quanto as antocianinas são altamente suscetíveis a degradação, favorecida por oxigênio (O_2) e luz, entre outros fatores (MORETTI et al., 2003; YAMASHITA et al., 2003; GLIGUEM & BIRLOUEZ-ARAGON, 2005). A degradação desses compostos poderia ser reduzida pela aplicação de um processo de microencapsulação, que consiste no "empacotamento" de partículas em uma matriz ou microcápsula comestível, com o objetivo primário de proteger o material encapsulado contra a ação deletéria de fatores

ambientais, como luz, oxigênio, umidade, entre outros (CLARK, 2002). Inúmeros métodos permitem microencapsular um material ativo, sendo a atomização (*spray drying*) a técnica mais utilizada pela indústria de alimentos. Entre as matrizes encapsulantes, a goma arábica tem características que a fazem ser considerada como um material encapsulante por excelência, devido à boa capacidade de formar emulsão e à ausência de odores e sabores desagradáveis (REINECCIUS, 1988; KENYON, 1995; THEVENET, 1995). Por outro lado, o elevado preço e os problemas de disponibilidade da goma arábica têm motivado a procura por substitutos totais ou parciais deste encapsulante (McNAMEE et. al., 1998). As maltodextrinas têm sido os materiais mais utilizados para substituir a goma arábica, apesar de não serem tão eficientes em termos de proteção de compostos contra degradação (BHANDARI et al., 1992; THEVENET, 1995; DIB TAXI, 2001). A goma extraída do cajueiro é um heteropolissacarídeo de estrutura química semelhante à da goma arábica e tem sido sugerida por alguns autores como possível substituto desta, principalmente em aplicações na indústria farmacêutica, de cosméticos e na indústria de alimentos (ROSENTHAL, 1951; OWUSU et al., 2005; AZEEZ, 2005).. No entanto, não foram encontrados na literatura trabalhos envolvendo o uso de goma de cajueiro como material encapsulante.

O presente trabalho tem como objetivo estudar o processo de produção de um extrato microencapsulado a partir de bagaço de acerola, com possibilidades de ser utilizado pela indústria de alimentos como ingrediente funcional com propriedades antioxidantes e/ou corantes.

Os objetivos específicos do trabalho são os seguintes:

- maximizar a extração aquosa de antocianinas do resíduo de acerola em função da concentração de ácido cítrico na solução de extração e da proporção solução/bagaço;
- estudar o impacto da temperatura de atomização e da concentração do material encapsulante sobre a retenção dos compostos de interesse (teores de antocianinas e ácido ascórbico) e nas propriedades físicas do pó microencapsulado;
- avaliar o impacto da substituição da maltodextrina pela goma de cajueiro sobre a retenção dos compostos ativos e nas propriedades físicas do pó microencapsulado obtido.

Capítulo 2

Aspectos teóricos e estado da arte

2. ASPECTOS TEÓRICOS E ESTADO DA ARTE

2.1 – Acerola

A acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) é uma fruta vermelha originária da América Central (Marino Netto, 1986). Também conhecida como cereja das Antilhas, a acerola começou a ser cultivada em escala comercial a partir da descoberta do elevado teor de vitamina C, em 1946, pelo prof. Conrado Asenjo, do Instituto de Bioquímica da Universidade de Porto Rico (ALVES & MENEZES, 1995). O consumo dessa fruta tem crescido nas últimas décadas, graças ao seu apelo de alimento funcional, associado ao seu alto teor de ácido ascórbico, que varia na faixa de 1000-4500 mg/100 g (LEUNG & FOSTER, 1996; MEZADRI et al., 2005), assim como à presença de antocianinas (3,79-59,74 mg/100 g), principais responsáveis pela cor vermelha da acerola (CHAN JR. & YAMAMOTO, 1994; LIMA et al., 2003). Entretanto, tanto o ácido ascórbico quanto as antocianinas são altamente suscetíveis à degradação, favorecida por oxigênio (O_2) e luz, entre outros fatores (BRIDLE & TIMBERLAKE, 1997; GLIGUEM & BIRLOUEZ-ARAGON, 2005; MORETTI et al., 2003; YAMASHITA et al., 2003).

Devido ao elevado número de safras anuais e à grande demanda de exportação de polpa congelada por vários países, o Brasil tem expandido de forma rápida suas áreas de cultivo da acerola, principalmente em áreas não sujeitas à ocorrência de baixas temperaturas (OLIVEIRA & SOARES FILHO, 1995). No mercado, encontram-se vários produtos de acerola, sendo as formas mais comuns de comercialização a acerola *in natura*, polpa congelada e suco engarrafado (YAMASHITA et al., 2003).

2.2 – Compostos antioxidantes

2.2.1 – O interesse nos alimentos funcionais

A crescente demanda dos consumidores por uma melhor qualidade de vida tem impulsionado o desenvolvimento de alimentos com propriedades funcionais. Os alimentos funcionais são aqueles que contêm um ou mais compostos com ação fisiológica sobre o organismo, podendo retardar o estabelecimento de doenças degenerativas e, com isso, melhorar a qualidade e a expectativa de vida das pessoas (SGARBIERI & PACHECO, 1999).

O termo alimentos funcionais foi primeiramente introduzido no Japão em meados dos anos 1980 (HASLER, 2006). A partir da década de 1990, passou-se a dar atenção crescente e especial à categoria de alimentos funcionais por causa de seu valor adicional em relação às propriedades preventivas de doenças.

Entre os compostos com propriedades funcionais em alimentos, um grande destaque tem sido dado aos antioxidantes, que ajudam a proteger o organismo humano contra o estresse oxidativo (SCALBERT & WILLIAMSON, 2000).

As reações de oxidação produzem radicais livres, espécies químicas que contêm pelo menos um elétron desemparelhado e, em função disso, são muito instáveis e reativas (FRANKEL, 1996). A oxidação ocorre mesmo sob condições fisiológicas – a própria respiração é um processo oxidativo. No entanto, uma superexposição a agentes oxidantes ou uma falha nos mecanismos de defesa antioxidante (caracterizando o chamado "estresse oxidativo") podem promover danos ao DNA, aos lipídios e às proteínas (SIES, 1991). Os danos a essas moléculas, por sua vez, estão associados a um risco aumentado de mutações e doenças degenerativas, como câncer e doenças cardiovasculares, além de exercer um papel importante no processo de envelhecimento (ARUOMA, 1998). Agentes antioxidantes parecem ter a capacidade de prevenir danos oxidativos e, assim, reduzir o risco de ocorrência de tais doenças, além de retardar o envelhecimento celular (GUTTERIDGE, 1993; LINDLEY, 1998).

Um antioxidante pode ser definido como qualquer substância que, quando presente em baixas concentrações comparadas à de um substrato oxidável, retarda significativamente ou inibe a oxidação daquele substrato. O organismo humano conta com mecanismos de produção de antioxidantes para contrabalançar a carga pró-oxidante produzida pelo organismo (SIES, 1991). Além dos antioxidantes produzidos pelo próprio organismo, existem também compostos providos pela dieta que, por suas propriedades estruturais, possuem atividade antioxidante. Entre os principais antioxidantes providos pela dieta, destacam-se o ácido ascórbico, os carotenóides e os compostos fenólicos (DIPLOCK et al., 1998).

BLOCK et al. (1992) realizaram uma revisão bibliográfica incluindo cerca de 200 estudos epidemiológicos sobre a relação entre consumo de frutas e hortaliças e a incidência de diversos tipos de câncer, obtendo resultados consistentes, que sugerem uma relação inversa entre ambos. O efeito positivo de frutas e hortaliças sobre a saúde é atribuído à sua capacidade antioxidante (LONGERIL et al., 1994; RIMM et al., 1996), que parece contar com uma

participação especial dos compostos fenólicos, especialmente dos flavonóides (MOREL et al., 1994).

A acerola possui altos teores de duas classes de compostos muito conhecidos por suas propriedades antioxidantes: o ácido ascórbico (vitamina C), e as antocianinas, que são compostos fenólicos pertencentes à classe dos flavonóides.

2.2.2 - Antocianinas

A cor é um dos atributos mais importantes em alimentos, sendo percebido como indicador de qualidade e muitas vezes determinando a decisão de compra de um produto. Muitas matérias-primas da indústria de alimentos não têm cores atraentes, não podendo, portanto, conferir o atrativo da cor ao produto final. Outras matérias-primas são naturalmente coloridas (ex: a maioria das frutas e hortaliças), mas sofrem alterações de cor durante o processamento, o que ocorre especialmente quando o produto é submetido a altas temperaturas, que promovem degradação dos pigmentos naturais. Essas situações requerem muitas vezes o uso de corantes para conferir ou restaurar a cor. Os corantes naturais têm várias desvantagens em relação aos sintéticos, a saber: maiores custos, menor poder tintorial e estabilidade química muito inferior. Entretanto, os consumidores tendem a associar o 'natural' ao 'saudável'; assim, os ingredientes e aditivos de origem natural são considerados inócuos, enquanto os sintéticos são vistos como potencialmente tóxicos. Obviamente, nem sempre isso é verdade, mas esse mito é reforçado quando se encontram evidências que o "comprovem". De fato, muitos corantes sintéticos têm sido associados a alergias e outras reações adversas, o que tem motivado ainda mais o crescimento da demanda por corantes naturais (BERZAS NEVADO et al., 1995; PRENTICE-HERNÁNDEZ & RUSIG, 1999; SANTOS et al., 2000). Com isso, as indústrias, para não perderem mercado, têm se visto no difícil papel de substituir cada vez mais os corantes sintéticos pelos naturais, o que requer extensas pesquisas envolvendo estabilidade de corantes naturais (JACKMAN & SMITH, 1996). Entre 1994 e 2002, o mercado de corantes naturais nos Estados Unidos quadruplicou, saltando de US$ 250 milhões para US$ 1 bilhão (DELGADO-VARGAS & PAREDES-LÓPEZ, 2003). A demanda é especialmente forte para cores avermelhadas, para as quais as antocianinas são boas candidatas.

As antocianinas constituem o maior grupo de pigmentos hidrossolúveis do reino vegetal, respondendo por colorações que variam do azul ao vermelho em diversas flores, frutos e folhas. Pertencem à classe dos flavonóides, distinguindo-se dos demais componentes

dessa classe pela capacidade de participar de transferência de prótons, isomerização e tautomerização, enquanto os flavonóides incolores geralmente apresentam um único estado químico em solução (MAZZA et al., 2004). Estruturalmente, as antocianinas são glicosídeos das antocianidinas (Figura 2.1), que, por sua vez, são derivados polihidróxi- e polimetóxi- dos sais do cátion 2-fenil benzopirílio, ou cátion flavilium (JACKMAN & SMITH, 1996).

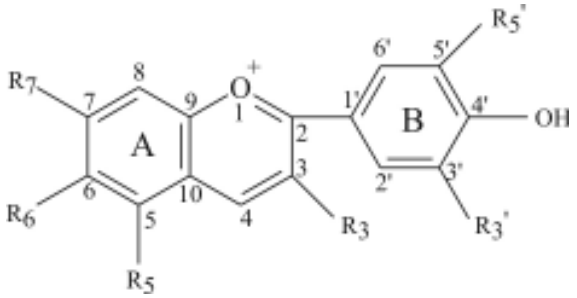

Figura 2.1 - Estrutura básica do cátion de uma antocianidina. Os grupos R podem ser: H, OH, OMe. (JACKMAN & SMITH, 1996).

A cor de uma determinada antocianina está relacionada ao número de grupos hidroxila, à natureza e número de açúcares ligados à molécula, à posição dessas ligações, à natureza e número de ácidos alifáticos ou aromáticos esterificados aos açúcares na molécula (KONG et al., 2003).

As antocianinas apresentam conhecidas propriedades antioxidantes. Um estudo de atividade antioxidante de diferentes frações de compostos fenólicos de vinhos tintos, feito por GHISELLI et al. (1998), indica que as antocianinas constituem a fração mais efetiva na inativação de espécies reativas de oxigênio e na inibição da oxidação de lipoproteínas, o que sugere que as antocianinas sejam os componentes-chave do vinho tinto para proteção do consumidor contra doenças cardiovasculares. MEIERS et al. (2001) registraram que a cianidina e a delfinidina, que são as agliconas das antocianinas mais abundantes em alimentos, têm a capacidade de inibir *in vitro* o crescimento de células tumorais. Vários estudos têm associado às antocianinas a reduções na incidência de câncer (KAMEI et al., 1998), de hepatotoxicidade (OBI et al., 1998; WANG et al., 2000), de mutações induzidas quimicamente (YOSHIMOTO et al., 1999).

As antocianinas, devido à sua polaridade, são mais solúveis em solventes polares que em apolares. Geralmente, a extração de antocianinas é feita utilizando metanol acidificado ou água acidificada (DELGADO-VARGAS & PAREDES-LÓPEZ, 2003). A possibilidade de

extração aquosa é uma vantagem tecnológica das antocianinas sobre pigmentos hidrofóbicos, como os carotenóides, que requerem a utilização de solventes orgânicos para extração.

Entretanto, o uso de antocianinas como corante para alimentos é limitado por sua alta suscetibilidade a degradações, que varia em função do pH, temperatura, O_2 e luz (BRIDLE & TIMBERLAKE, 1997; DELGADO-VARGAS & PAREDES-LÓPEZ, 2003), sendo o pH um fator de destaque. A natureza iônica das antocianinas promove mudanças em sua estrutura molecular de acordo com o pH, resultando em diferentes cores a diferentes valores de pH, como descrito por VON ELBE & SCHWARTZ (1996). Em soluções aquosas, as antocianinas existem em quatro espécies principais em equilíbrio (Figura 2.2): o cátion flavilium, a base quinoidal, a pseudobase carbinol e a chalcona. Em meio muito ácido (pH =0,5), a única espécie existente em quantidades significativas é o cátion flavilium, que é a espécie mais estável e mais colorida. Com o aumento do pH, a concentração do cátion flavilium e a intensidade de cor diminuem, e a molécula sofre ataque nucleofílico da água, sendo hidratada para a forma carbinol, que, por ter perdido uma ligação dupla conjugada entre os anéis A e B, não absorve luz visível, sendo, portanto, incolor. Ao mesmo tempo, o cátion flavilium tem alta tendência a perder prótons, formando a base quinoidal, azul, que é produzida em pequenas concentrações. Se o pH aumenta ainda mais, o anel carbinol se abre, produzindo a chalcona (amarelada). As quantidades relativas de cada espécie em equilíbrio variam em função do pH e da estrutura da antocianina (MAZZA & BROUILLARD, 1987). Em geral, a valores de pH na faixa de 4,0-5,5, as espécies carbinol e chalcona predominam, e a cor, portanto, praticamente desaparece. Acima de pH 5, a forma quinoidal existe, mas em teores tão baixos que não afeta significativamente a cor da solução (JACKMAN et al., 1987). A perda de cor das antocianinas, portanto, é dependente do equilíbrio entre as quatro espécies em solução, que depende do pH. Quando o pH não favorece a forma do cátion flavilium, a cor é perdida.

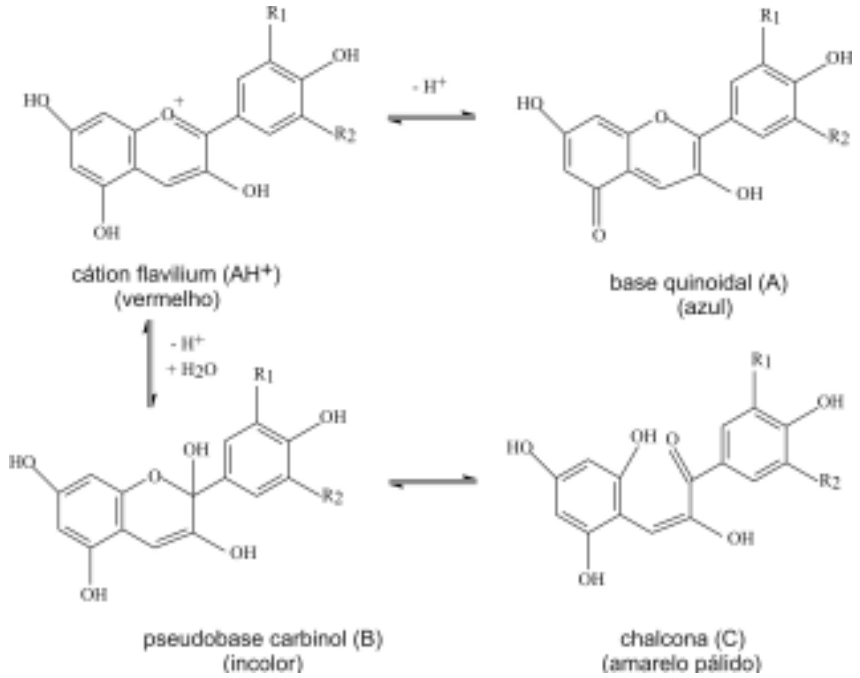

Figura 2.2 - Principais formas de equilíbrio das antocianinas em meio aquoso. (REIN, 2005).

2.2.3 - Ácido ascórbico

O ácido ascórbico é considerado um dos mais potentes e menos tóxicos dos antioxidantes naturais. É hidrossolúvel e encontrado em altas concentrações em muitos tecidos. O ácido ascórbico interage com radicais livres, sendo oxidado a ácido dehidroascórbico, que é novamente convertido a ácido ascórbico por ação da enzima dehidroascorbato-redutase (DIPLOCK et al., 1998). A atividade antioxidante do ácido ascórbico deve-se à sua facilidade em perder elétrons, o que o torna muito efetivo em sistemas biológicos, protegendo compostos presentes na porção hidrossolúvel das células (KLEIN & KURILICH, 2000).

O ácido ascórbico tem sido o nutriente de estabilidade mais estudada, o que se deve em grande parte à sua importância na dieta humana. Além disso, ele é considerado como a vitamina mais degradável, quimicamente. De forma geral, considera-se que, se o ácido ascórbico for retido no alimento, os demais nutrientes também o serão. Assim, sua retenção é considerada um índice de manutenção da qualidade nutricional durante o processamento e estocagem de alimentos (FENNEMA, 1977). A oxidação é o mecanismo responsável pela maior parte das perdas de ácido ascórbico nos alimentos (LIAO & SEIB, 1987; GLIGUEM & BIRLOUEZ-ARAGON, 2005).

2.3 – Microencapsulação

2.3.1 – Histórico

Os primeiros registros de tentativas de utilização de técnicas de encapsulação datam dos anos 1930, mas os primeiros produtos com material encapsulado só surgiram na década de 1950. Barrett K. Green, do National Cash Register Corporation (NCR), EUA, desenvolveu o processo de coacervação, que foi primariamente aplicado no desenvolvimento de cápsulas contendo um corante, que foram impregnadas em papel para a substituição do papel carbono, revolucionando a indústria de formulários. Esse papel recebia uma fina camada de microcápsulas contendo um corante não ativado (incolor), recoberta por uma outra camada contendo um reagente também incolor. A pressão da ponta do lápis na superfície do papel rompia as microcápsulas, liberando o corante incolor que, em contato com o reagente, adquiria cor, produzindo em outra folha uma cópia idêntica ao que estava sendo escrito no primeiro papel (RÉ, 2000; CLARK, 2002).

As primeiras pesquisas na área farmacêutica foram realizadas na Universidade de Wisconsin, nos Estados Unidos. Nessa área, as microcápsulas são utilizadas principalmente para aumentar a estabilidade de uma droga ou para modificar ou retardar sua liberação em locais específicos de ação no organismo humano (RÉ, 2000).

As primeiras microcápsulas eram impermeáveis e liberavam os compostos ativos quando rompidas, geralmente por meios mecânicos. Enzimas ou células eram encapsuladas para permitir a entrada de substratos e a saída de produtos através da cápsula (GIBBS et al., 1999). Esse conceito foi usado no desenvolvimento, na década de 1960, de células artificiais utilizadas para exercer a função de rins em pacientes com falência crônica dos rins, como descrito por CHANG & MALAVE (2000). Na década de 1970, foi realizada pela primeira vez a imobilização de bactérias do ácido lático em géis de alginato (LINKO, 1985), que SEISS & DIVIES (1975) sugeriram poder ser aplicada para produção contínua de iogurte.

Durante muitos anos, as técnicas de microencapsulação predominaram na indústria farmacêutica, para controle de liberação de fármacos, aumento da estabilidade de formulações e mascaramento de sabores indesejáveis. Essas aplicações seriam mais tarde úteis para a indústria de alimentos (GIBBS et al., 1999). Na área de alimentos, os estudos foram iniciados nos anos 1960 pelo Instituto de Pesquisas Southwest, nos Estados Unidos, com a microencapsulação de óleos essenciais para prevenir a oxidação e perda de substâncias

voláteis e controlar a liberação do aroma. Além dos aromas, a aplicação dessa tecnologia estendeu-se à incorporação de aditivos naturais e ingredientes (corantes, temperos, acidulantes, vitaminas e minerais) que alteram a textura, melhoram a qualidade nutricional, aumentam a vida de prateleira ou controlam as propriedades dos alimentos processados (RÉ, 2000). Entretanto, o fator custo na indústria de alimentos é muito mais limitante que nas indústrias farmacêutica ou de cosméticos, o que levou o setor de alimentos a olhar por muito tempo com receio a utilização das técnicas de microencapsulação (GOUIN, 2004), embora POPPLEWELL (2001) tenha indicado que o custo relativo a utilização dos produtos alimentícios microencapsulados seria tolerável. Por exemplo, quando a encapsulação é utilizada para minimizar a degradação de um ingrediente sensível à oxidação (principalmente em se tratando de ingredientes caros) ou para reduzir a perda de compostos voláteis de impacto sobre o sabor, o custo associado ao uso costuma ser menor que o do ingrediente não encapsulado (GOUIN, 2004). Além disso, o consumidor tem estado mais atento a muitos benefícios à saúde que podem ser promovidos, por exemplo, pela facilidade de utilização de nutrientes sensíveis a oxidação. Em vista disso, à medida que os volumes de produção têm aumentado e a relação custo/benefício das técnicas de processamento tem diminuído, a quantidade de produtos alimentícios encapsulados aumenta significativamente. (GIBBS et al., 1999).

Novas tecnologias de microencapsulação têm sido também desenvolvidas. Em 2002, mais de 1000 patentes envolveram processos de microencapsulação e suas aplicações, sendo 300 dessas patentes associadas especificamente a microencapsulação de ingredientes de alimentos (GOUIN, 2004). O sucesso do desenvolvimento estimulou as pesquisas na área e gerou grande número de aplicações para as microcápsulas. As principais incluem produtos relacionados com a reprodução de imagem, produtos agroquímicos (herbicidas, repelentes e pesticidas), produtos farmacêuticos para consumo oral ou injetável, cosméticos, ingredientes alimentícios, adesivos, agentes de cura, e encapsulação de células vivas, incluindo enzimas e microrganismos (SANTOS et al., 2000; RÉ, 2000).

2.3.2 - Princípios e objetivos

Encapsulação significa envolvimento ou captura de uma substância por outra. O material encapsulado (núcleo) pode ser um líquido ou um sólido, e o material encapsulante (cobertura, parede ou matriz) é geralmente um polissacarídeo (CLARK, 2002). O conceito de microcápsula surgiu da idealização do modelo celular. Neste, a membrana que envolve e

protege o citoplasma e os demais componentes exerce ao mesmo tempo outras funções, como controlar a entrada e saída de material na célula. De modo semelhante, uma microcápsula consiste, em geral, em uma camada de polímero que atua como um filme protetor, isolando a substância ativa e evitando os efeitos de sua exposição inadequada (RÉ, 2000).

Poucos dominam a tecnologia de microencapsulação em países em desenvolvimento como o Brasil, por isso muitos dos produtos microencapsulados que se encontram à venda nesses países são importados. A falta de conhecimentos básicos sobre mecanismos de formação de partículas e sobre as possibilidades de aplicação dos vários processos de microencapsulação conhecidos ainda limita o uso destes, apesar do crescente interesse da indústria (RÉ, 2000).

Em termos de arquitetura, as cápsulas podem ser divididas em dois grupos: aquelas onde o núcleo é nitidamente concentrado na região central, circundado por um filme definido e contínuo do material de parede, e aquelas onde o núcleo é uniformemente disperso em uma matriz. O primeiro grupo pode ser classificado como sistema do tipo reservatório, e caracteriza as "verdadeiras" microcápsulas, enquanto o segundo, classificado como sistema matricial, resulta nas chamadas microsferas (KING, 1995; RÉ, 1998). A principal diferença entre as microcápsulas e as microsferas está no fato de que, nas microsferas, uma pequena fração do material "encapsulado" permanece exposta na superfície, o que é evitado pela "verdadeira" encapsulação. No entanto, o termo 'encapsulação' tem sido usado em seu sentido mais amplo, englobando tanto a formação de microcápsulas quanto de microsferas (DEPYPERE et al., 2003). As microcápsulas podem ter ainda mais de um núcleo, ou várias paredes para um mesmo núcleo (CONSTANT & STRINGHETA, 2002). A Figura 2.3 apresenta alguns dos principais modelos de microcápsulas.

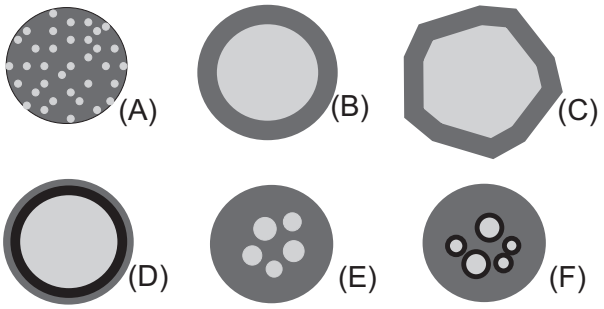

Figura 2.3. Alguns modelos de microcápsulas. (A): matriz (microsfera), que é o tipo produzido pela microencapsulação por atomização; (B): microcápsula simples; (C): simples, irregular; (D): duas paredes; (E): vários núcleos; (F): agrupamento de microcápsulas (ARSHADY, 1993; GIBBS, 1999).

A encapsulação pode ser feita para atender os mais diversos objetivos: proteger o núcleo das influências do meio ambiente (luz, oxigênio, umidade) e/ou de outros ingredientes presentes nas formulações; manter um líquido no interior do núcleo do pó formado; 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; reduzir a taxa de migração do material do núcleo para o ambiente externo (por exemplo, por evaporação, que é muito rápida no caso de compostos de sabor não encapsulados); evitar reações prematuras de um substrato; mascarar compostos de sabor indesejável; promover melhor solubilidade do núcleo e melhor incorporação em sistemas secos (CLARK, 2002; RÉ, 2000; REINECCIUS, 1991; PSZCZOLA, 1998; DEPYPERE et al., 2003).

Vários autores têm observado os efeitos positivos das técnicas de microencapsulação sobre a estabilidade de compostos suscetíveis à degradação química, incluindo-se aí as antocianinas (CHANDRA et al., 1993; GRADINARU et al., 2003) e ácido ascórbico (KIRBY et al., 1991; UDDIN et al., 2001; LEE et al., 2004). Há inclusive um estudo recente feito especificamente em acerolas verdes, indicando o efeito protetor da matriz encapsulante (no caso, uma mistura de maltodextrina e goma arábica) sobre a estabilidade do ácido ascórbico durante a estocagem (RIGHETTO & NETTO, 2006).

Inúmeros métodos permitem microencapsular um material ativo, a escolha depende do tipo de material, da aplicação e do mecanismo de liberação desejado para sua ação. A diferença básica entre esses métodos está no tipo de envolvimento ou aprisionamento do material ativo pelo agente encapsulante, sendo que a combinação entre o material e o agente pode ser de natureza física, química ou físico-química (JACKSON & LEE, 1991; RÉ, 2000).

2.3.3 - Atomização (*spray drying*)

Esta técnica utiliza um tipo de secador denominado atomizador (spray dryer). Esse secador é utilizado na desidratação de alimentos líquidos, como leite ou café solúvel, ou alimentos pastosos, e consiste basicamente de uma câmara, geralmente cônica, de diâmetro e altura devidamente calculados, na qual o fluido a ser desidratado é introduzido por aspersão sob pressão, por meio de bicos atomizadores, resultando em microgotículas. Estas, por sua vez, recebem uma corrente de ar aquecido, que supre o calor necessário à evaporação, havendo, assim, a formação de partículas secas (SILVA, 2000; AZEREDO et al., 2004).

A secagem por atomização de alimentos ricos em açúcares, tais como sucos, mel e derivados de amido hidrolisado, tem um excelente potencial econômico. A transformação desses produtos em pequenas partículas secas resulta em redução de volume e, geralmente, em aumento da vida de prateleira do produto (CANO-CHAUCA et al., 2005).

O produto resultante da técnica de secagem pode ser apresentado de várias formas, tais como pós, grânulos ou aglomerados, dependendo das propriedades físicas e químicas do material inicial, do projeto do secador e da operação em si (ANDRADE & FLORES, 2004).

A atomização é uma técnica relativamente barata, e a mais utilizada pela indústria de alimentos para processos de encapsulação. É um dos métodos mais antigos de microencapsulação, tendo sido usado na década de 1930 para preparar os primeiros compostos de sabor microencapsulados (DZIEZAK, 1988).

O ar utilizado para a atomização de alimentos encontra-se sob temperaturas que variam de 160° a 230°C, porém a construção da câmara de secagem e as condições de trabalho são projetadas de forma a atender condições de tempo de permanência mínimo do material no secador, evitando assim que o alimento sofra a influência de altas temperaturas. A temperatura de saída do material seco encontra-se, geralmente, entre 60° e 80°C (SILVA, 2000).

O esquema básico de um *spray dryer* está apresentado na Figura 2.4. A emulsão ou solução do material a ser encapsulado (núcleo) com a matriz encapsulante é bombeada através de um bico atomizador, na forma de gotículas (*spray*), para uma câmara de secagem, por onde passa um fluxo de ar quente (MUTKA & NELSON, 1988). Em contato com o ar aquecido, a alta relação área de superfície/volume das gotículas promove rápida evaporação da água, e as gotículas transformam-se em partículas (pó). Com isso, o tempo de exposição do material ao calor é curto (geralmente 1-2 s), e a temperatura do núcleo geralmente não ultrapassa 100°C, o que reduz a ocorrência de alterações indesejáveis em compostos termosensíveis (DZIEZAK, 1988; SANTOS et al., 2000). As microcápsulas produzidas por atomização são geralmente do tipo matricial, com o núcleo distribuído na forma de micropartículas na matriz seca do material encapsulante (RÉ, 1998). A matriz encapsulante, além de proteger o núcleo contra degradações químicas, atua como um estabilizante das propriedades físicas do produto, já que evitam a aglomeração dos pós, muito comum no caso de produtos ricos em açúcar (BHANDARI et al., 1993, 1997).

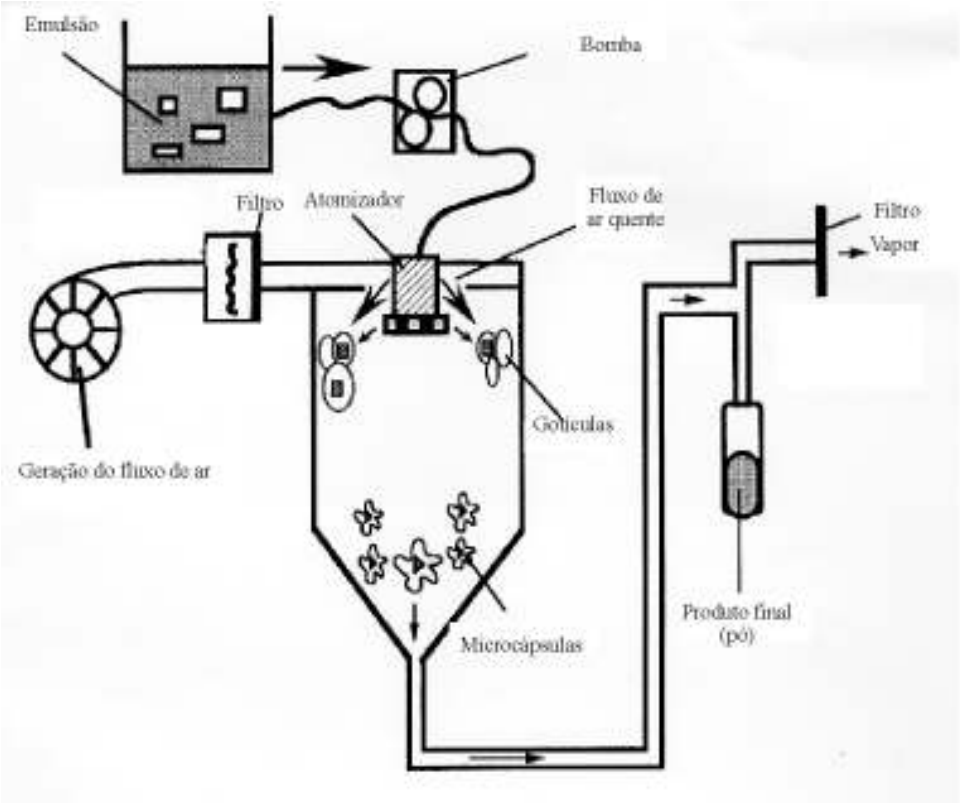

Figura 2.4. Esquema básico de um *spray dryer* para processos de microencapsulação. (MICROBELCAPS, 2006).

Durante o processo de atomização, algumas propriedades, como cor, e sabor, podem ser afetadas não só pelas propriedades do material inicial (composição, concentração, viscosidade etc.), como também pelas condições de processo (temperatura de entrada do ar, vazão de alimentação da solução, velocidade de atomização, taxa de aspiração etc.) além de outros fatores (CAI & CORKE, 2000; DESOBRY et al., 1997). A temperatura de saída do produto é decorrente da combinação dos outros parâmetros, sendo influenciada pela temperatura do ar de entrada no equipamento, pela velocidade de atomização da solução e pela taxa de aspiração do produto para o ciclone. A diferença entre a temperatura de entrada e a de saída do ar afeta o teor de umidade residual do produto – uma diferença de temperatura excessivamente alta resulta em produto com alta umidade residual, o que pode comprometer sua estabilidade. Uma alta taxa de aspiração implica em menor tempo de residência e alto grau de separação no ciclone, mas pode resultar em alta umidade residual. Maiores taxas de atomização geralmente resultam em partículas menores. Maiores vazões de alimentação da solução resultam em menores temperaturas de saída do ar (BÜCHI LABORTECHNIK AG,

2007). Assim, muitas são as condições de operação a serem monitoradas, todas elas com importante impacto sobre a qualidade do produto final.

A principal vantagem da encapsulação por atomização é a possibilidade de trabalhar com materiais termolábeis, embora alguns compostos de aromas possam ser perdidos. Outras vantagens são o pequeno tamanho das partículas (geralmente menores que 100 μm), o que torna o produto altamente solúvel (DZIEZAK, 1988); por outro lado, torna-o mais suscetível à oxidação (MUTKA & NELSON, 1988). Cita-se ainda como vantagem o baixo custo de manutenção, embora o equipamento seja caro (DEYMONAZ et al., 2002).

Quanto maior o teor de sólidos da emulsão a ser atomizada, menor o tempo necessário para formação das cápsulas, o que favorece a retenção dos compostos termosensíveis. Outros fatores que afetam a retenção dos compostos do núcleo são: características estruturais do material encapsulante; velocidade e temperatura do ar de secagem (REINECCIUS, 1988).

2.3.4 – Materiais encapsulantes

Um dos principais fatores que influenciam a estabilidade de compostos encapsulados é a natureza do material encapsulante (ROSENBERG et. al., 1990). A escolha do agente encapsulante depende de uma série de fatores, como: técnica utilizada para microencapsulação, tipo de aplicação do produto, propriedades físicas e químicas do núcleo (porosidade, solubilidade etc.) e da parede (viscosidade, propriedades mecânicas, transição vítrea, capacidade de formação de filme etc.), compatibilidade do núcleo com a parede, e fatores econômicos (BRAZEL, 1999; RÉ, 2000). Os principais requisitos de uma boa matriz encapsulante são: fácil manipulação durante o processo; baixa higroscopicidade, para facilitar a manipulação e evitar aglomeração; baixa viscosidade a altas concentrações de sólidos; habilidade para dispersar ou emulsificar e estabilizar o material do núcleo; não reatividade com o núcleo; boas propriedades de formação de filme; liberação completa do solvente ou outros materiais utilizados durante o processo de encapsulação; máxima proteção ao núcleo contra condições adversas, como luz, pH e oxigênio; solubilidade em solventes comumente utilizados; fácil reconstituição; ausência de sabor ou odor desagradável e finalmente, baixo custo. Na prática, como um só material encapsulante não encerra em si todas essas propriedades, é comum a utilização de misturas de dois ou mais materiais (SPARKS, 1981; TRUBIANO & LACOURSE, 1988; SHAHIDI & HAN, 1993).

Uma das limitações da atomização como técnica de microencapsulação é o número restrito de materiais de parede disponíveis. Já que a maioria dos processos de atomização na indústria de alimentos é conduzida a partir de formulações aquosas, o material de parede deve ser razoavelmente solúvel em água. Os polissacarídeos são os compostos mais utilizados, pois além de sua diversidade, atendem aos requisitos básicos e são de baixo custo (DZIEZAK, 1988). Materiais de parede típicos incluem a goma arábica, maltodextrinas, amidos modificados e misturas entre eles.

A goma arábica é considerada historicamente como um material encapsulante por excelência, graças à sua solubilidade, baixa viscosidade, boas propriedades emulsificantes, sabor suave e alta estabilidade oxidativa conferida ao núcleo (KENYON, 1995; REINECCIUS, 1988; THEVENET, 1995). Por outro lado, tem alto custo e problemas de disponibilidade, já que é produzida em regiões sujeitas à variações climáticas imprevisíveis e conflitos políticos, o que pode comprometer sua oferta. Assim, a busca por substitutos totais ou parciais para a goma arábica tem sido incentivada (McNAMEE et. al., 1998). Devido à sua baixa viscosidade a altas concentrações de sólidos, as maltodextrinas têm sido estudadas como possíveis substitutos para a goma arábica em emulsões atomizadas (BANGS & REINECCIUS, 1988; TRUBIANO & LACOURSE, 1988). Todavia, as maltodextrinas não são tão eficientes quanto a goma arábica em termos de retenção de compostos do núcleo (BHANDARI et al., 1992; THEVENET, 1995; DIB TAXI, 2001).

Segundo GOUIN (2004), foram poucos os novos materiais de parede para encapsulação por atomização que surgiram nos últimos anos. No contexto de tentativa de substituição da goma arábica, um material muito promissor é a goma do cajueiro (*Anacardium occidentale*), um heteropolissacarídeo complexo hidrossolúvel, altamente ramificado, composto de 61% de galactose, 14% de arabinose, 7% de ramnose, 8% de glicose, 5% de ácido glicurônico e cerca de 2% de resíduos de outros açúcares. Seus teores de proteínas e lipídios são muito baixos, cerca de 0,5 e 0,06%, respectivamente (AZEEZ, 2005). Sua estrutura, bastante similar à da goma arábica, é formada basicamente por unidades de galactose unidas por ligações β-(1→3) e cadeias ramificadas unidas por ligações β-(1→6) (ZAKARIA & RAHMAN, 1996; PAULA et al., 2002). A goma do cajueiro pode ser utilizada na indústria farmacêutica e de cosméticos como aglutinante de cápsulas, e na indústria de alimentos como estabilizante de sucos, podendo também ser utilizada na fabricação de vinho de caju (AZEEZ, 2005). Cada planta produz anualmente 178-2000 g de goma, com uma média de 700 g/ano (BANDEIRA, 1991). Entretanto, os interesses de pesquisa e do setor

industrial pelo cajueiro acabaram se concentrando em outros produtos, e a goma foi deixada em segundo plano, tendo sido usada até o momento, principalmente, como adesivo para papéis, espessante para gomas de mascar, e como geleificante na elaboração de geléias (AZEEZ, 2005). A combinação da goma com outros polissacarídeos para formação de géis tem sido objeto de estudo por alguns autores (PAULA et al., 2002; GUILHERME et al., 2005). A possibilidade do uso da goma de cajueiro na substituição da goma arábica, devido à semelhança estrutural de ambas, foi sugerida primeiramente por ROSENTHAL (1951), e reafirmada por OWUSU et al. (2005). Do ponto de vista econômico, isso representaria uma grande economia, pois o Brasil gasta US$ 1,9 milhões por ano com importação de goma arábica. Além disso, há a possibilidade de tornar a goma do cajueiro um importante item de exportação (EMBRAPA, 2006), o que é interessante especialmente para a região Nordeste, onde o cajueiro é amplamente presente e subutilizado (já que o único produto de alto valor comercial é a amêndoa da castanha do caju).

2.4. A Metodologia de Superfície de Resposta

Em um experimento, uma ou mais variáveis de processo (variáveis independentes, ou fatores) são deliberadamente alteradas para que se observem os efeitos dessas alterações sobre uma ou mais variáveis dependentes (respostas). O delineamento experimental é um procedimento utilizado para planejar o experimento, de forma que os dados obtidos possam ser analisados, obtendo-se conclusões válidas e objetivas (NIST, 2006). O delineamento experimental se inicia com a determinação dos objetivos do experimento e a seleção das variáveis independentes a serem estudadas, e suas respectivas faixas experimentais. A partir daí, constrói-se o delineamento propriamente dito, que é um plano detalhado das condições de cada tratamento a ser conduzido.

A Metodologia de Superfície de Respostas (MSR) é uma ferramenta usada para otimização de processos. Baseia-se na variação simultânea de vários fatores, previamente selecionados por sua influência sobre a(s) resposta(s) de interesse, com a finalidade de se definir a combinação ideal dos níveis dos fatores que venham a gerar o melhor valor da resposta. O delineamento composto central, relacionado à MSR, contém 3 tipos de pontos: os fatoriais (obtidos a partir de um delineamento fatorial), os pontos-estrela ou axiais, e o ponto central (com repetições, para se calcular o erro experimental). A distância dos pontos fatoriais e dos axiais até o ponto central é a mesma (α, que corresponde a $2^{k/4}$, sendo k o número de variáveis independentes), de maneira a se formar, no caso de 2 fatores, um círculo conforme

ilustrado na Figura 2.5. Para um delineamento com 2 fatores, as coordenadas do ponto central são (0;0); dos pontos fatoriais, (-1; -1), (-1; 1), (1; -1) e (1; 1); e dos pontos axiais, (-α; 0), (α; 0), (0, -α) e (0; α), sendo α igual a 1,41, que corresponde ao raio do círculo formado pelos pontos experimentais.

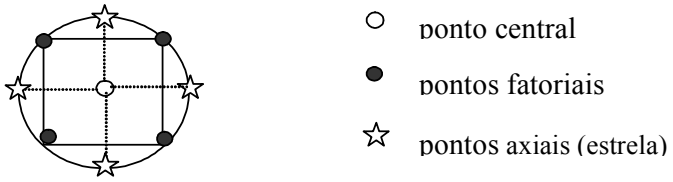

Figura 2.5. Geração de um delineamento composto central de dois fatores. (NIST, 2006).

As coordenadas dos pontos correspondem aos níveis codificados dos fatores. Para a decodificação, estabelecem-se os níveis mínimo e máximo (-α e α) para cada fator (geralmente com base em dados da literatura ou em testes preliminares). A partir daí, por interpolação, são definidos os níveis decodificados dos demais pontos.

Após a realização dos experimentos (segundo as diretrizes do delineamento), os resultados são analisados pela MSR, que permite a construção de um modelo quadrático, com a seguinte forma geral (para dois fatores):

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + e \qquad (2.1)$$

Sendo,

y: variável resposta;

x_i: variáveis independentes (fatores) codificadas;

b: coeficientes estimados pela técnica de mínimos quadrados;

e: erro experimental.

Um modelo é avaliado com base em alguns parâmetros, destacando-se os seguintes:

- Coeficiente de determinação (R^2): define o percentual de variação na resposta que é explicada pelo modelo.

- R^2 ajustado: indica a proporção da variação da resposta explicada pelo modelo em relação ao máximo valor explicável, levando em consideração não apenas quanto da variação é explicada, mas também o impacto dos graus de liberdade. Assim, "ajusta" o valor de R^2 ao número de fatores, sendo especialmente importante quando se usam muitos fatores;

- O valor de F da regressão: o teste F, realizado por meio da análise de variância do modelo, gera um valor que é comparado a valores tabelados, para se definir se o modelo é significativo, a um determinado nível de significância (geralmente 5%, ou 0,05). Segundo BARROS NETO et al. (2001), se a razão $F_{calculado}/F_{tabelado}$ for maior que 1, o modelo é estatisticamente significativo e, se maior que 5, modelo é, além de significativo, preditivo;

- O valor de F da falta de ajuste: a falta de ajuste do modelo é a parte do resíduo (erro) que se refere às falhas do modelo em se ajustar aos dados experimentais. Ao contrário do F da regressão, deseja-se que o F da falta de ajuste seja não significativo, e que a razão $F_{calculado}/F_{tabelado}$ seja menor que 1.

Os coeficientes não significativos podem ser eliminados do modelo, para simplificação. Não parece existir uma regra definida que estabeleça qual a decisão "certa" entre simplificar ou não um modelo, pela eliminação dos termos não significativos. A decisão geralmente se baseia na avaliação do impacto que a simplificação tenha sobre o modelo.

Capítulo 3

Materiais e métodos experimentais

3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1 – Matéria-prima - Resíduo de acerola

O resíduo utilizado neste trabalho foi oriundo do processamento agroindustrial de polpa de acerola, fornecido pela empresa DaFruta Indústria e Comércio S.A. (Aracati, CE). As amostras refrigeradas foram coletadas e transportadas em caixas de poliestireno expandido (isopor) até o Laboratório de Processos Agroindustriais nas dependências da Embrapa Agroindústria Tropical em Fortaleza (CE), onde foi realizado o processamento do material.

3.2 – Obtenção do extrato de bagaço de acerola

O tratamento de extração aquosa, visando à maximização da extração de antocianinas e ácido ascórbico, foi realizados segundo um delineamento composto central, com duas variáveis: concentração de ácido cítrico na solução de extração (0-2%) e proporção mássica solução: bagaço (2:1-6:1). O ácido cítrico foi adicionado com o objetivo de reduzir o pH, melhorando assim a estabilidade das antocianinas. O material submetido à extração foi envolto em malha de nylon de porosidade 0,3 mm, colocado no interior de um cilindro de aço inoxidável com malha de porosidade 0,6 mm, e prensado em prensa hidráulica Skay 0093, com pistão vertical, sob pressão de 5 tf/cm^2, por 1 min a temperatura ambiente. O extrato obtido foi acondicionado em garrafas de polipropileno e estocado sob congelamento (-18°C) até sua utilização no processo de encapsulação. Uma pequena alíquota desse extrato foi retirada para caracterização. As condições de cada tratamento estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Condições experimentais dos tratamentos de extração aquosa.

Tratamento	Proporção solvente/bagaço	Concentração de ácido cítrico na solução (%)
1	2,6:1	0,29
2	5,4:1	0,29
3	2,6:1	1,71
4	5,4:1	1,71
5	2,0:1	1,00
6	6,0:1	1,00
7	4,0:1	0,00
8	4,0:1	2,00
9	4,0:1	1,00
10	4,0:1	1,00
11	4,0:1	1,00

O nível de recuperação dos compostos de interesse pela prensagem em meio aquoso foi definida pela Equação 3.1.

$$RP_x(\%) = \frac{(C_x)_{extrato} \times m_{extrato}}{(C_x)_{bagaço} \times m_{bagaço}} \times 100 \qquad (3.1)$$

Sendo:

RP_x: recuperação do composto x pela prensagem em meio aquoso;

C_x: concentração do composto x (mg/100g de extrato ou de bagaço);

$m_{extrato}$: massa de extrato (g) produzida:

$m_{bagaço}$: massa inicial de bagaço (g) utilizada.

3.3 – Determinação das condições de máxima recuperação dos compostos de interesse pela extração

As respostas experimentais foram obtidas a partir dos ensaios realizados nas condições apresentadas na Tabela 3.1. O programa *Statistica*, versão 6.0, foi utilizado para avaliação dos modelos, com base nos coeficientes de determinação (R^2) e na análise de variância (Anova), e para construção dos gráficos referentes aos modelos.

As condições experimentais "ótimas", representadas pela máxima extração dos compostos de interesse, foram determinadas por meio de sobreposição dos gráficos representativos dos modelos, uma vez que se pretendia maximizar ambas as respostas, ou seja, ambos os níveis de recuperação de compostos na extração (de antocianinas e de ácido ascórbico). A partir da sobreposição dos gráficos, procurou-se uma região que apresentasse a melhor combinação entre a recuperação de antocianinas e de ácido ascórbico. Dentro dessa região, escolheu-se um ponto, com base nas condições de menor concentração de ácido cítrico. Essas condições foram escolhidas para a realização da etapa de atomização.

3.4 – Obtenção da goma de cajueiro

A goma do cajueiro foi obtida a partir dos métodos descritos por TORQUATO et al. (2004) e GALLÃO et al. (2005), com algumas modificações, como descrito a seguir. A resina bruta do cajueiro foi triturada e filtrada em peneira de malha 212 μm. Em seguida, 50 g da resina foi colocada em um béquer, e o volume completado para 500 mL com água destilada. Essa solução foi deixada sob agitação por 2 horas e filtrada a vácuo. Adicionou-se etanol ao filtrado na proporção de 3:1 (etanol: filtrado), e deixou-se em repouso sob refrigeração por 12 horas, até decantação. O sobrenadante foi drenado, e o precipitado, centrifugado a 3600 rpm por 5 min. Em seguida, o precipitado resultante da centrifugação foi disposto em placas de petri e levado a uma capela de exaustão de gases por 24 horas, para total evaporação do etanol. O material seco foi finalmente filtrado em peneira de 212 μm, para obtenção da goma purificada.

3.5 - Microencapsulação do extrato de bagaço de acerola

O extrato de bagaço de acerola, obtido sob as condições determinadas como "ótimas", foi submetido a microencapsulação por atomização, utilizando-se goma do cajueiro e maltodextrina (ED 10) como encapsulantes. Esses encapsulantes foram utilizados individualmente e de forma combinada, em diferentes proporções. Baseado no delineamento proposto pela Tabela 3.2, tomando por base a proporção encapsulantes/sólidos de acerola e o percentual de substituição de maltodextrina por goma do cajueiro proposto por cada um dos tratamentos, as matrizes encapsulantes foram adicionadas ao extrato. As dispersões do extrato com o material encapsulante foram homogeneizadas por meio de um homogeneizador de tecidos (Ação Científica, modelo AC 620/2) por aproximadamente 1 minuto sob velocidade máxima. Posteriormente foram filtradas em malha inox de 0,3 mm para adequar a dimensão

de possíveis sólidos presentes ao diâmetro do bico aspersor do atomizador (0,5 mm), evitando assim obstruções durante o processo de atomização.

A atomização foi conduzida em um Mini Spray Dryer Büchi B-290 (Figura 3.1), com dimensões 60×50×110 cm, 48 kg, capacidade máxima de secagem de 1,0 kg de água por hora, pressão máxima de ar comprimido de 8 bar, bico atomizador integrado de duplo fluido, com diâmetro de 0,7 mm. Os materiais em contato com o produto foram: aço inoxidável resistente a ácidos, vidro borossilicato, polímeros para filtração e silicone.

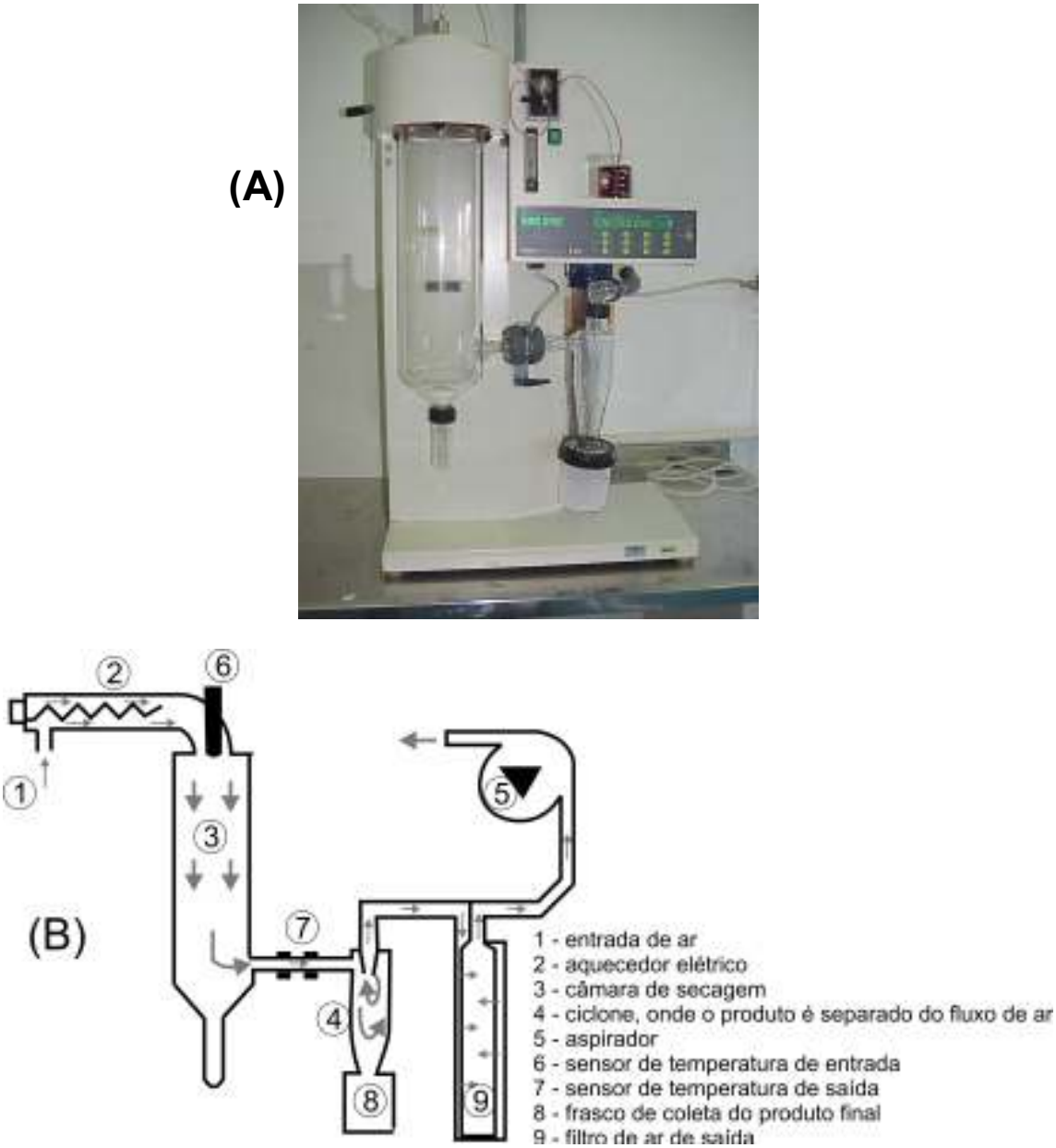

Figura 3.1. Mini Spray Dryer Büchi B-290. (A) foto; (B) esquema das partes do equipamento.

Foram fixadas as condições operacionais listadas na Tabela 3.2, com base em resultados de testes preliminares. As demais condições dos tratamentos (Tabela 3.3) foram definidas segundo um delineamento composto central, com três variáveis: temperatura de

entrada do processo (TE), proporção mássica de sólidos de encapsulante para sólidos de acerola (E/A) e percentual de substituição de maltodextrina por goma de cajueiro (GC).

Tabela 3.2 – Condições operacionais fixadas.

Condição	Valor fixado (m^3/h)
Vazão de ar comprimido para atomização	$8,4 \times 10^{-4}$
Vazão de ar de secagem	37,5
Vazão de alimentação	$4,9 \times 10^{-4}$

Tabela 3.3 – Variáveis codificadas do experimento de atomização, com os respectivos valores codificados e reais (decodificados).

Valores codificados	Valores decodificados		
	TE (°C)	E/A	GC (%)
$-\alpha$	170	2,0	0,0
-1	176	2,6	20,2
0	185	3,5	50,0
1	194	4,4	79,8
α	200	5,0	100,0

TE: temperatura de entrada; E/A: proporção mássica de sólidos de encapsulante para sólidos de acerola; GC: percentual de substituição da maltodextrina pela goma do cajueiro.

A faixa de temperatura utilizada foi escolhida com base em testes preliminares e em dados obtidos da literatura. Observou-se que, quando se utilizavam temperaturas de processo abaixo de 170°C, o teor de umidade dos pós aumentava consideravelmente, o que aumentava a higroscopicidade e prejudicava sua fluidez. Essas características, além de comprometerem a estabilidade do produto, também prejudicavam sua recuperação, visto que grande parte do pó era retido na câmara de secagem e no coletor do equipamento. Por outro lado, temperaturas acima de 200°C resultariam em maiores degradações dos compostos de interesse, que são termossensíveis.

O pó obtido foi acondicionado, para posteriores análises, em embalagens convertidas de polipropileno biorientado metalizado (mBOPP), um material com boa barreira a gases, vapor de água e luz. As embalagens foram seladas a vácuo por meio de seladora termelétrica (Euro Brasil Indústria LTDA, modelo Orved.-12).

3.6 – Determinação das condições "ótimas" do processo de atomização

A retenção dos compostos de interesse durante cada tratamento de atomização foi calculada da seguinte maneira:

$$RA_x(\%) = \frac{(C_x^{'})_{pó}}{(C_x^{'})_{extrato}} \times 100 \tag{3.2}$$

$$(C_x^{'})_{pó} = \frac{(C_x)_{pó} \times (E/A + 1)}{ST_{pó}} \times 100 \tag{3.3}$$

Sendo,

RA_x: retenção do composto x durante a atomização;

C_x: concentração do composto x (mg/100g de pó);

C'_x: concentração do composto x com base nos sólidos de acerola (mg/100g de pó ou de extrato);

ST: teor de sólidos totais (g/100g de pó);

E/A: proporção mássica encapsulante/sólidos de acerola.

A partir das variáveis respostas obtidas com base no planejamento experimental apresentado na Tabela 3.2, realizou-se a análise estatística dos resultados utilizando o programa *Statistica 6.0*. Os modelos empíricos foram avaliados com base nos valores dos coeficientes de determinação (R^2) e teste F da regressão. A seleção das equações mais adequadas para representar cada resposta foi feita a partir da comparação dos valores de R^2 e F para os seguintes modelos: completo (quadrático), linear, e um modelo incluindo apenas os termos significativos ($p<0,05$).

Foram avaliados os efeitos das variáveis independentes sobre a retenção dos compostos de interesse e sobre as características físicas dos pós obtidos. A definição das condições experimentais "ótimas" foi feita, a princípio, com base na maximização da retenção dos compostos de interesse durante o processo, determinada por meio de sobreposição dos gráficos representativos dos modelos referentes à retenção de antocianinas e à retenção de ácido ascórbico. No entanto, os resultados das análises físicas (fluidez, solubilidade e higroscopicidade), embora sejam critérios secundários, foram considerados como critérios para deslocar ou restringir a região experimental considerada ótima, já que são fatores importantes na definição da qualidade do produto final.

3.7 – Análises

A caracterização do resíduo agroindustrial de acerola consistiu das seguintes análises, realizadas em triplicata:

- Cor instrumental, pela escala CIE Lab, em colorímetro digital Minolta, modelo CR-300. A escala CIE Lab (esquematizada na Figura 3.1) inclui três variáveis principais de cor: L* é a luminosidade da amostra, que varia de 0 (preto) a 100 (branco); a variável a* define a intensidade de vermelho (a* positivo) ou verde (a* negativo), e a variável b* mede a intensidade de amarelo (b* positivo) ou azul (b* negativo). A leitura é feita direcionando o leitor óptico do equipamento para a amostra, que é colocada sobre a superfície de uma folha de papel em branco.

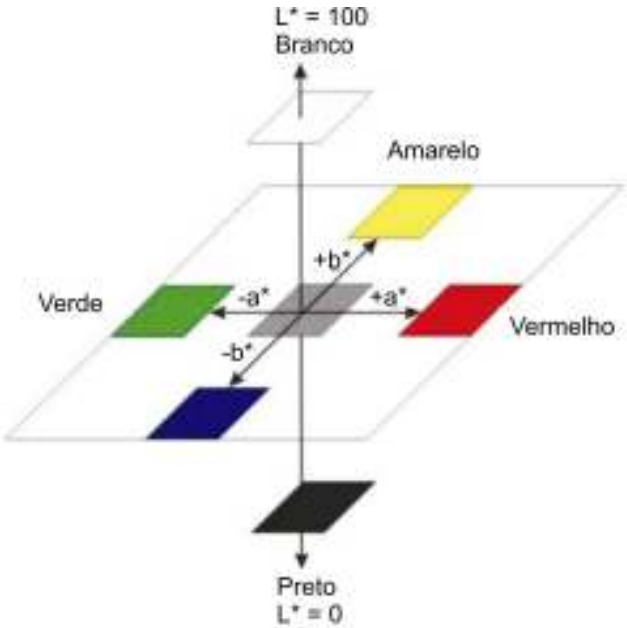

Figura 3.1. Coordenadas do sistema CIE Lab de cor.

- Teor de antocianinas totais (LEES & FRANCIS, 1972) com algumas modificações. Pesou-se 1g da amostra e adicionou-se a ela 30mL de uma solução etanol-HCl (85% de etanol e 15% de HCl 1,5N) homogeneizando-se por 2 minutos em agitador de placa magnética. Em seguida o conteúdo foi transferido para um balão volumétrico de 50mL envolto em papel alumínio, que foi aferido com a mesma solução da homogeneização. A amostra foi acondicionada sob refrigeração por cerca de 15 horas. O material foi então

filtrado com o auxílio de papel de filtro qualitativo. Foi então feita a leitura da absorbância da amostra em espectrofotômetro a 535nm.

- Teor de carotenóides totais, segundo HIGBY, 1962. Pesou-se 10g da amostra num tubo de ensaio de rosca envolto em papel alumínio, ao qual foram adicionados 30mL de álcool isopropílico e 10mL de hexano. Em um agitador de tubos a amostra foi homogeneizada por 1min. A amostra foi então filtrada a vácuo, lavando-a com 10mL de hexano até que todos os pigmentos fossem removidos. Transferiu-se uniformemente a amostra para dois tubos de centrífuga de 50mL envoltos em papel alumínio, aos quais foi adicionada água destilada (aproximadamente 20 mL, até que o volume dos tubos atingisse 45mL). A centrifugação foi conduzida por 2min a 3000rpm. A fase límpida de hexano-carotenóides (fase superior) foi transferida para um outro tubo de centrífuga de 50mL, sempre envolto em papel alumínio, cuidando-se para não extrair a fase turva. Completou-se o volume do tubo de onde foi retirada a fase hexano-carotenóides com água destilada até atingir 45-50mL, fez-se nova centrifugação repetindo-se essa etapa quantas vezes se observasse sua necessidade. Num funil de haste longa colocou-se uma camada de algodão e sobre ele uma pitada de sulfato de sódio anidro. Drenou-se a camada de hexano através do funil com algodão para um balão volumétrico de 50mL, lavando-se o funil 2 vezes com hexano. Adicionou-se ao volume do balão 5mL de acetona, e o balão foi aferido com hexano. A amostra foi então analisada em espectrofotômetro a 450nm.

- Teor de ácido ascórbico (PEARSON, 1976). Pesou-se 0,5g da amostra, que foi transferida para um balão volumétrico de 100mL, aferido com ácido oxálico 0,4%. A solução foi então filtrada com o auxílio de papel de filtro qualitativo. Retirou-se dessa amostra uma alíquota de 1mL, adicionando-se a ela 9mL de solução de DFI (diclorofenol-2,6-indofenol). A leitura das amostras foi feita em espectrofotômetro a 520nm.

- Teor de fenólicos totais, segundo o método Folin-Ciocalteau, descrito por McDonald et al. (2001). Em 1mL da amostra adicionou-se 4mL de uma solução composta por tartarato de sódio e de potássio, sulfato de cobre e carbonato de sódio. Deixou-se então reagir por 10 min no escuro. Decorrido esse tempo, adicionou-se 0,4mL do chamado reagente de Folin-Ciaucateu deixando-se regir por 30 min. Após esses procedimentos a amostra foi analisada em espectrofotômetro a 660nm.

No extrato obtido a partir desse resíduo foram realizadas análises de sólidos solúveis totais (em refratômetro digital Atago, modelo PR-101), sólidos totais (AOAC, 1995), teor de antocianinas (LEES & FRANCIS, 1972) e teor de ácido ascórbico (PEARSON, 1976). Já nos pós encapsulados, as determinações realizadas foram: cor instrumental (após reconstituição, em colorímetro digital Minolta, modelo CR-300), sólidos totais (AOAC, 1995), antocianinas (LEES & FRANCIS, 1972) e ácido ascórbico (PEARSON, 1976), além dos testes associados à estabilidade física, descritos a seguir:

- Teste de solubilidade: método descrito por EASTMAN & MOORE (1984), modificado por CANO-CHAUCA et al. (2005). 100 mL de água destilada foram transferidos para um béquer e colocados para agitação a 2500 rpm, em um agitador magnético Quimis Q-221. 1 g do pó foi adicionado cuidadosamente, e a agitação foi mantida por 5 min. A solução foi transferida para um tubo e centrifugada a 2600 rpm por 5 min. Uma alíquota (25 mL) do sobrenadante foi transferida para uma placa de Petri previamente pesada e submetida a secagem a vácuo por 5 h a 105°C. Por diferença de peso, o peso final de pó na placa foi determinado, e calculou-se o percentual de solubilidade;

- Teste de higroscopicidade: método descrito por CALLAHAN et al (1982), modificado. O teor de umidade de equilíbrio do produto foi determinado após estocagem por 7 dias em um dessecador com 90% UR a 25°C contendo uma solução saturada de $BaCl_2$ (cloreto de bário). 300 mg do produto foram colocados, em uma placa previamente pesada, no dessecador. O peso da placa foi determinado após 7 dias, e a higroscopicidade foi definida como a massa (g) de umidade incorporada por 100 g do produto durante este tempo;

- Teste de fluidez: método descrito por BHANDARI et al. (1998), baseado na medida do ângulo de repouso estático. O material foi despejado vagarosamente de uma altura fixa por meio de um funil de vidro colocado em um suporte, sendo coletado em uma placa de Petri. A partir do raio da placa de Petri e da altura do cone formado pelo pó, determinou-se o ângulo de repouso. Segundo BHANDARI et al. (1998), os pós que exibem ângulos de repouso menores que 45º geralmente apresentam a propriedade de escoamento livre, enquanto ângulos acima de 50º indicam coesividade ou problemas de escoamento.

Capítulo 4

Resultados e discussão

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização do bagaço de acerola

O bagaço de acerola, utilizado como matéria-prima para obtenção do extrato, apresentou as seguintes características:

- Teor de antocianinas: (30 ± 1) mg/100g;
- Teor de ácido ascórbico: (1057 ± 6) mg/100g;
- Teor de carotenóides: (0,72 ± 0,02) mg/100g;
- Teor de fenóis totais: (433 ± 3) mg/100g;
- Cor: L* = (37,8 ± 0,6); a* = (25,9 ± 1,1); b* = (19,0 ± 0,8).

O teor de antocianinas do bagaço foi muito superior aos 7,21 mg/100g encontrados por DE ROSSO & MERCADANTE (2007) em acerolas *in natura*, o que se explica pelo fato de que o bagaço, quando comparado à fruta íntegra, tem maiores proporções de casca, onde as antocianinas mais se concentram. De fato, o teor encontrado no bagaço mostrou-se mais compatível (apenas cerca de 20% inferior) com o registrado por VENDRAMINI & TRUGO (2004) para cascas de acerola (37,5 mg/100g). O teor de ácido ascórbico no bagaço mostrou-se compatível com os teores registrados por outros autores para acerolas *in natura* (1074 mg/100g, segundo VENDRAMINI & TRUGO, 2000; 940-2340 mg/100g, segundo um levantamento realizado por FRANÇA & NARAIN, 2003). Por outro lado, os teores de carotenóides e de fenóis totais foram inferiores às faixas registradas por LIMA et al. (2005) para acerolas maduras (0,94-4,06 mg de carotenóides totais por 100g, 737-1888 mg de fenóis totais por 100g).

4.2. Maximização da recuperação dos compostos de interesse na extração

As respostas experimentais dos tratamentos de extração estão apresentadas na Tabela 4.1. A prensagem em meio aquoso promoveu uma recuperação de antocianinas variando de 60,02 a 78,19% e recuperação de ácido ascórbico variando de 60,89 a 84,10% em relação ao material inicial. Considerando-se a ausência de enzimas, de altas temperaturas ou outros

fatores auxiliares de extração, os níveis de recuperação podem ser considerados altos, quando comparados aos obtidos por LEE et al. (2002), que recuperaram menos de 22% das antocianinas durante a prensagem de mirtilos – a maior parte (55-72%) permaneceu no bagaço, e o restante sofreu degradação durante a prensagem. Por outro lado, IVERSEN (1999) registrou maiores recuperações de ácido ascórbico (87-99%) e de antocianinas (97-91%); porém, o autor utilizou enzimas para extração, o que explica em grande parte o alto rendimento de extração.

A Figura 4.1 apresenta os diagramas de Pareto, representando os efeitos dos parâmetros das regressões e suas respectivas significâncias. O diagrama referente ao modelo para recuperação de antocianinas indicou que os efeitos lineares e a interação entre ambos foram significativos ($p<0,05$), ao contrário dos efeitos quadráticos. Sendo assim, um modelo envolvendo apenas os parâmetros lineares e a interação entre eles parece mais adequado para representar essa resposta. Por outro lado, apenas o parâmetro linear da concentração de ácido cítrico e o parâmetro quadrático da proporção solvente/bagaço tiveram efeitos significativos sobre a recuperação de ácido ascórbico.

Tabela 4.1. Recuperação de antocianinas (RP_{AC}) e de ácido ascórbico (RP_{AA}) pela prensagem em meio aquoso do bagaço de acerola.

Tratamento	**RP_{AC} (%)**	**RP_{AA} (%)**
1	74,31	72,58
2	77,34	84,10
3	60,29	60,89
4	75,13	62,93
5	60,02	63,01
6	76,66	66,81
7	78,19	77,22
8	67,67	55,82
9	70,63	75,53
10	68,92	72,23
11	71,70	78,06

S/B: proporção mássica solvente/bagaço; [AC]: concentração de ácido cítrico (%); RP_{AC} (%): percentual de recuperação de antocianinas pela prensagem em meio aquoso; RP_{AA} (%): percentual de recuperação de ácido ascórbico pela prensagem em meio aquoso.

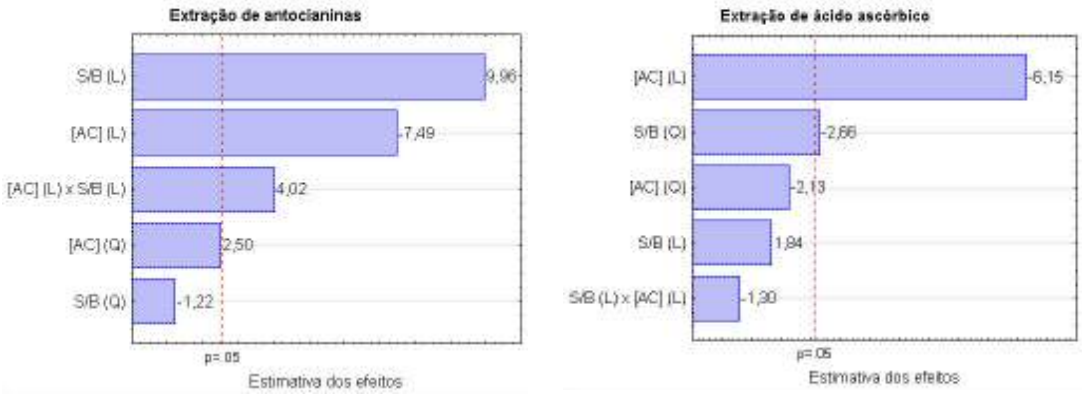

Figura 4.1. Diagramas de Pareto referentes aos efeitos dos parâmetros das regressões sobre a recuperação dos compostos de interesse na extração, sendo: S/B (L) e [AC] (L): efeitos dos parâmetros lineares da proporção solvente/bagaço e da concentração de ácido cítrico, respectivamente; S/B (Q) e [AC] (Q): efeitos dos parâmetros quadráticos da proporção mássica solvente/bagaço e da concentração de ácido cítrico, respectivamente; S/B (L) x [AC] (L): efeito de interação entre a proporção mássica solvente/bagaço e a concentração de ácido cítrico.

A Tabela 4.2 traz os índices estatísticos utilizados para avaliação dos modelos (ou seja, os valores de F da regressão e da falta de ajuste, e os coeficientes de determinação, R^2 e R^2 ajustado). Foram eliminados os efeitos não significativos da regressão referente ao modelo obtido para recuperação de antocianinas, sem maiores prejuízos ao modelo (o R^2 sofreu pouca diferença, de 0,94 para 0,92). No entanto, a eliminação dos efeitos não significativos do modelo referente à recuperação de ácido ascórbico resultou em uma queda drástica do coeficiente de determinação, de 0,91 para 0,74. Assim, optou-se por manter o modelo quadrático completo, cujo R^2, mesmo após ajustado, permaneceu em um valor razoavelmente alto (0,82). Ambos os modelos foram significativos ($p<0,05$), com falta de ajuste não-significativa, e com valores de R^2 acima de 0,90 (e R^2 ajustado acima de 0,80). Assim, ambos foram considerados adequados para representar as variações das respostas. O modelo para recuperação de ácido ascórbico não se mostrou muito preditivo ($F_{calculado}$ pouco mais de 2 vezes maior que o valor tabelado), mas ainda assim foi significativo. O modelo para recuperação de antocianinas, por sua vez, foi altamente preditivo ($F_{calculado}$ quase 6 vezes superior ao valor tabelado).

Tabela 4.2 – Índices estatísticos dos modelos referentes à recuperação de antocianinas (RP_{AC}) e de ácido ascórbico (RP_{AA}) pela prensagem do bagaço.

Modelos	Regressão		Falta de ajuste		R^2	R^2 ajustado
	$F_{calculado}$	$F_{tabelado\ (5\%)}$	$F_{calculado}$	$F_{tabelado\ (5\%)}$		
RP_{AC}	25,99	4,35	2,98	19,30	0,92	0,88
RP_{AA}	10,90	5,05	1,90	19,16	0,91	0,82

As Equações 4.1 e 4.2 apresentam os modelos (nas formas codificadas) correspondentes à recuperação, respectivamente, das antocianinas e do ácido ascórbico, em função da proporção solvente/bagaço e da concentração de ácido cítrico. A Figura 4.2 apresenta os valores preditos por cada modelo e os valores observados experimentalmente, indicando que os modelos foram razoavelmente eficientes em prever o comportamento das respostas em função das variáveis, já que os pontos referentes aos valores observados situaram-se razoavelmente próximos das retas referentes aos dados preditos, com desvios não superiores a 2,5%.

$$RP_{AC} = 70.9873 + 5.1820\ x - 3.8945\ y + 2.9525\ xy \quad (4.1)$$

$$RP_{AA} = 75,2591 + 2,3712\ x - 4,0813\ x^2 - 7,9037\ y - 3,2731\ y^2 - 2,3677\ xy \quad (4.2)$$

Sendo:

RP_{AC} = recuperação percentual de antocianinas pela prensagem de bagaço de acerola;

RP_{AA} = recuperação percentual de ácido ascórbico pela prensagem de bagaço de acerola;

x = proporção solvente bagaço (variável codificada, variando de -1,41 a 1,41 – que correspondente à faixa de valores reais de 2:1 a 6:1);

y = concentração de ácido cítrico (variável codificada, variando de -1,41 a 1,41 – que correspondente à faixa de valores reais de 0% a 2%).

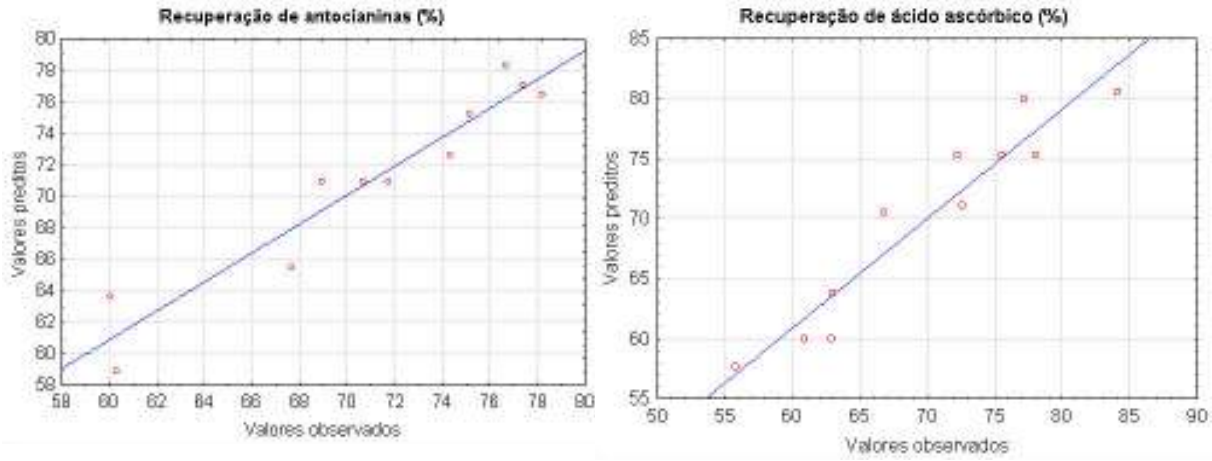

Figura 4.2. Valores preditos e observados dos modelos referentes à recuperação dos compostos de interesse pela extração.

Nas Figuras 4.3 e 4.4 são ilustradas a representação gráfica dos modelos, dentro das faixas experimentais estudadas.

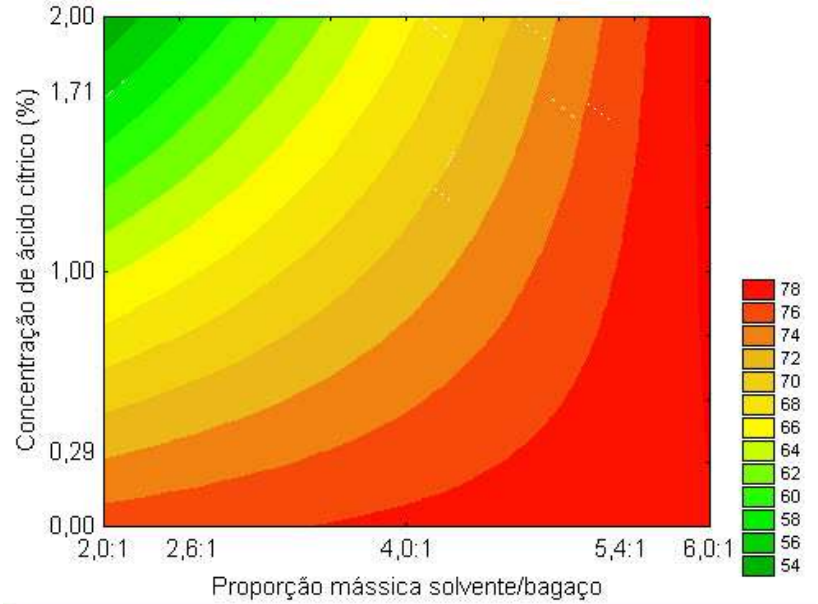

Figura 4.3. Recuperação de antocianinas pela prensagem do bagaço de acerola em meio aquoso.

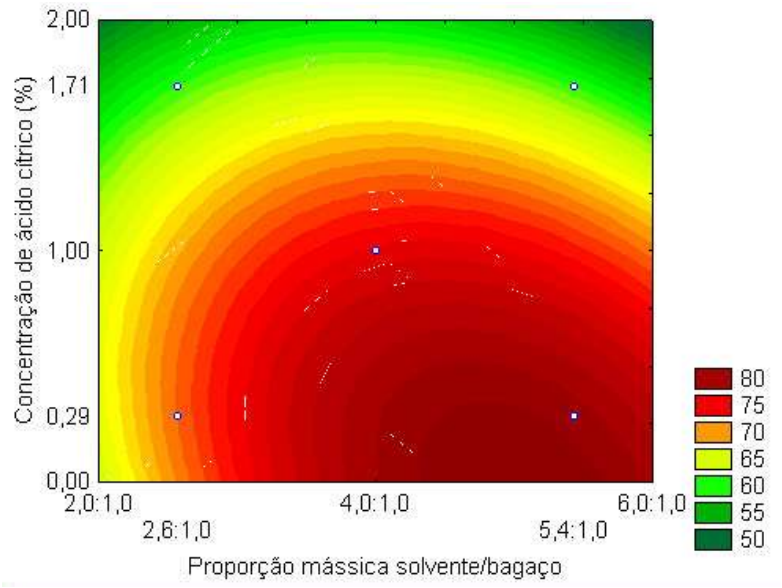

Figura 4.4. Recuperação de ácido ascórbico pela prensagem do bagaço de acerola em meio aquoso.

O efeito positivo do aumento da proporção mássica solução/bagaço sobre a extração de antocianinas era esperado, e confirma dados obtidos por CACACE & MAZZA (2003). Entretanto, o efeito negativo da adição de ácido cítrico sobre a recuperação de antocianinas pela prensagem entra em conflito com os resultados observados por outros autores, que observaram que solventes acidificados mostraram-se mais eficientes para a extração de antocianinas, quando comparados aos correspondentes neutros (REVILLA et al., 1998; LEE & WROLSTAD, 2004). Por outro lado, MONTES et al. (2005) observaram que as extrações de antocianinas de jaboticaba feitas com solventes acidificados a pH 3-4 foram mais eficientes que as realizadas a pH 2. Embora, neste trabalho, os melhores resultados tenham sido observados com o uso de solvente neutro (água não acidificada), o contato com o bagaço ácido foi suficiente para reduzir o pH da solução, já que a extração com água neutra resultou em um extrato com pH 3,28. Provavelmente a redução de pH resultante da adição de ácido cítrico tenha sido suficiente para prejudicar a recuperação das antocianinas na extração. Alguns autores (ANDERSON et al., 1970; REVILLA et al., 1998) observaram que um excesso de ácidos pode levar à hidrólise de antocianinas aciladas durante a extração, o que talvez explique, ao menos em parte, o efeito observado neste trabalho. Outra possibilidade é a de terem ocorrido reações de policondensação das antocianinas, que, segundo KRIFI &

METCHE (2000), podem ocorrer na presença de compostos carbonílicos formados por degradação de açúcares e ácido ascórbico, alterando a coloração das antocianinas de vermelho para marrom. Segundo os autores mencionados, essa reação seria favorecida por baixo pH. Isso explicaria a redução dos teores tanto de antocianinas quanto de ácido ascórbico pela acidificação da solução de extração.

A Figura 4.5 apresenta a sobreposição das regiões de máxima recuperação de ácido ascórbico e de antocianinas. As condições de máxima recuperação de compostos de interesse pela prensagem foram definidas como sendo as seguintes: solvente (água) com 0% de ácido cítrico, proporção aproximada solvente/bagaço 5:1. Sob estas condições, os seguintes níveis de recuperação pela extração foram preditas pelos modelos: para antocianinas, 79,27%; para ácido ascórbico, 81,89%.

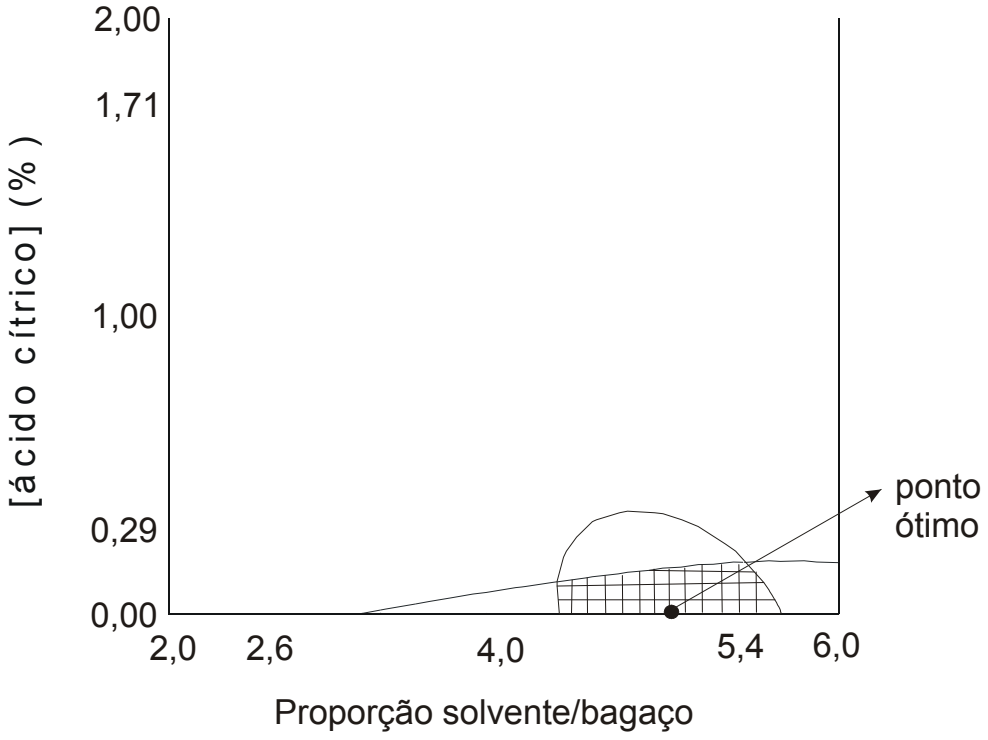

Figura 4.5. Sobreposição (região destacada) das regiões de máxima recuperação de ácido ascórbico e de antocianinas.

4.3. Avaliação da influência das condições de microencapsulação sobre a retenção dos compostos de interesse e as propriedades físicas do pó

O extrato de bagaço de acerola obtido sob as condições anteriormente determinadas como ótimas (extração com água sem ácido cítrico; proporção água/bagaço, 5:1) apresentou os seguintes teores dos compostos de interesse: ácido ascórbico, 163,84 mg/100g; antocianinas, 4,71 mg/100g. Os índices de recuperação foram razoavelmente semelhantes aos ajustados pelos modelos: a recuperação de antocianinas, segundo o modelo, seria de 79,27%, enquanto a observada foi de 82,47%; a recuperação de ácido ascórbico seria (segundo o modelo) de 81,89%, e a observada foi de 83,22%. Devido ao ajuste apenas razoável do modelo, os resultados obtidos foram melhores que os preditos, entretanto este resultado não invalida o modelo, visto que o mesmo indicou valores aproximados para se chegar ao melhor índice de recuperação dos compostos de interesse.

As respostas experimentais relativas à microencapsulação do extrato de acerola estão apresentadas na Tabela 4.3. A retenção de antocianinas presentes no extrato utilizado variou entre 90,12 % e 95,58 % enquanto que a retenção de ácido ascórbico variou entre 85,47 % e 94,32%. As perdas, tanto de ácido ascórbico quanto de antocianinas, foram maiores que as observadas por IVERSEN (1999) durante a pasteurização de suco de cassis. Esse dado é curioso, uma vez que, utilizando-se um processo de microencapsulação por atomização, menores degradações que as decorrentes de um processo de pasteurização eram esperadas. Talvez essa maior perda observada no presente trabalho se deva a problemas de incorporação de ar durante a adição do encapsulante, ou seja, durante a formação da emulsão. O ângulo de repouso estático decorrente do teste de fluidez dos produtos microencapsulados variou entre 40,19° e 52,27°. Segundo o critério sugerido por BHANDARI et al. (1998), os pós que apresentam ângulos de repouso menores que 45º (tratamentos 6, 8, 10 e 14) apresentam a propriedade de escoamento livre, enquanto ângulos acima de 50º (tratamentos 1, 3, 9 e 11) indicam coesividade ou problemas de escoamento. A maioria dos pós obtidos nesse trabalho estão situados na área definida pelo autor como sendo de transição entre escoamento livre e problemas de escoamento – ou seja, a fluidez da maioria dos pós foi satisfatória, mas não excelente. A higroscopicidade variou entre 34,72 g e 56,44 g de água absorvida/100 g do pó. Aparentemente, esses resultados indicam uma higroscopicidade altíssima, mas vale destacar que, para realização do teste, os pós foram expostos a alta umidade relativa (90%), sem qualquer proteção (embalagem) separando-o desse ambiente; ou seja, as condições de teste foram abusivas, não representando a higroscopicidade real do produto nas condições

esperadas de estocagem - comercialmente, o pó estaria acondicionado em embalagem de alta barreira a umidade. Portanto, esses resultados têm apenas efeito de comparação, para se entender o impacto das condições de processamento sobre a absorção de água. Todos os pós apresentaram boa solubilidade, que variou entre 90,97% e 96,92%, faixa compatível com a solubilidade registrada por CANO-CHAUCA et al. (2005) para suco de manga microencapsulado com maltodextrina.

Tabela 4.3. Respostas experimentais dos ensaios de microencapsulação por atomização.

Tratamento	Variáveis independentes			Respostas				
	TE (°C)	E/A	GC (%)	RA_{AC} (%)	RA_{AA} (%)	ANG	HIG	SOL (%)
1	176	2,6	20,2	93,02	90,29	52,27	51,16	94,02
2	194	2,6	20,2	92,01	86,85	47,36	43,91	95,22
3	176	4,4	20,2	94,03	93,40	51,34	47,12	92,46
4	194	4,4	20,2	92,24	87,83	46,67	38,73	92,20
5	176	2,6	79,8	92,87	90,22	48,18	46,45	94,72
6	194	2,6	79,8	92,83	86,07	44,95	41,52	96,38
7	176	4,4	79,8	95,15	93,21	47,73	40,31	92,75
8	194	4,4	79,8	92,53	88,56	43,89	34,72	92,74
9	170	3,5	50,0	95,58	94,32	50,53	56,44	93,42
10	200	3,5	50,0	90,12	85,47	40,60	40,04	93,40
11	185	2,0	50,0	92,41	89,75	50,19	49,10	96,92
12	185	5,0	50,0	92,55	92,93	45,87	34,97	90,97
13	185	3,5	0,0	92,39	91,67	48,22	49,36	92,03
14	185	3,5	100,0	92,60	90,66	40,19	38,70	93,49
15	185	3,5	50,0	93,44	91,72	45,07	47,34	92,69
16	185	3,5	50,0	92,43	90,44	43,99	46,76	92,61
17	185	3,5	50,0	92,33	89,62	46,37	48,53	92,32

TE: temperatura de entrada; E/A: proporção mássica de sólidos de encapsulante para sólidos de acerola; GC (%): percentual de substituição de maltodextrina por goma de cajueiro na composição do material encapsulante; RA_{AC} (%): percentual de retenção de antocianinas durante a atomização; RA_{AA} (%): percentual de retenção de ácido ascórbico durante a atomização; ANG: ângulo de repouso (em graus, pelo teste de fluidez); HIG: higroscopicidade (g de água absorvida/100 g do pó); SOL: solubilidade em água (%).

A Figura 4.6 apresenta os diagramas de Pareto, representando os efeitos dos parâmetros das regressões e suas respectivas significâncias. O diagrama referente ao modelo para retenção de antocianinas indicou que apenas o efeito linear da temperatura de entrada foi significativo ($p<0,05$). Já o diagrama referente ao modelo para retenção de ácido ascórbico indicou que apenas os efeitos lineares da temperatura de entrada e da proporção sólidos de encapsulante/sólidos de acerola foram significativos ($p<0,05$). No caso das propriedades físicas e da solubilidade, houve maior número de parâmetros significativos nos modelos.

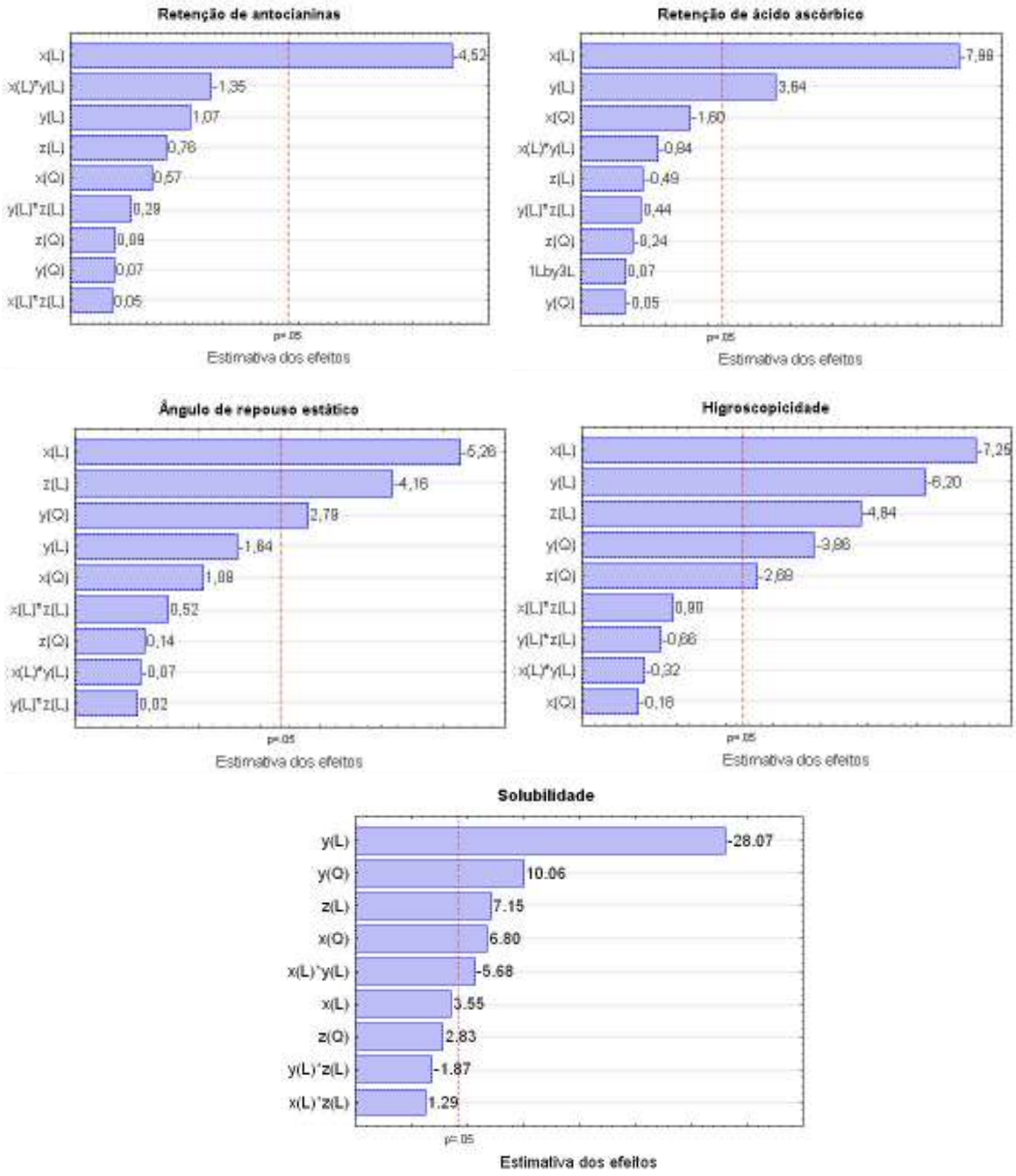

Figura 4.6. Diagramas de Pareto referentes aos efeitos dos parâmetros das regressões sobre as respostas, sendo: x(L), y(L) e z(L): efeitos dos parâmetros lineares da temperatura de entrada, da proporção sólidos de encapsulante/sólidos de acerola e do percentual de substituição de maltodextrina por goma de cajueiro, respectivamente; x(Q), y(Q) e z(Q): efeitos dos respectivos parâmetros quadráticos.

Com base nos diagramas de Pareto e nas análises dos valores de R^2 e F das regressões baseadas em modelos quadráticos e lineares, foram selecionados os modelos mais adequados para representar cada resposta. A Tabela 4.4 traz os índices estatísticos dos modelos selecionados. Os modelos para retenção de ácido ascórbico, solubilidade e higroscopicidade mostraram-se satisfatórios, tanto sob o ponto de vista da análise de variância (regressões preditivas, com $F_{calc}/F_{tab} > 4$; falta de ajuste não-significativa) quanto em relação aos coeficientes de determinação (R^2). O modelo para retenção de antocianinas mostrou baixo R^2, apesar de a regressão ter se apresentado como preditiva, e a falta de ajuste, não-significativa. Esse fato, aliado à observação, pelo diagrama de Pareto, de que a temperatura linear foi o único parâmetro significativo da regressão para esta resposta, conduz à conclusão de que este modelo deve ser considerado com restrição, tomando-se apenas o efeito (negativo) da temperatura como determinante sobre a retenção das antocianinas. O modelo para ângulo de repouso, por sua vez, mostrou-se pouco preditivo ($F_{calc}/F_{tab} = 1,7$), o que também nos leva a tomá-lo com precaução.

Tabela 4.4. Índices estatísticos dos modelos referentes às respostas dos experimentos de microencapsulação por atomização.

Resposta	Modelo selecionado	Regressão		Falta de ajuste		R^2	R^2 ajustado
		$F_{calculado}$	$F_{tabelado}$ (5%)	$F_{calculado}$	$F_{tabelado}$ (5%)		
RA_{AC}	Linear + interações	14,25	3,22	1,62	19,37	0,7660	0,6257
RA_{AA}	Linear + interações	29,97	3,22	1,09	19,37	0,8888	0,8220
ANG	Quadrático + interações	6,33	3,68	2,50	19,30	0,8898	0,7480
HIG	Quadrático + interações	15,33	3,68	6,51	19,30	0,9508	0,8876
SOL	Quadrático +interações	35,78	3,68	8,93	19,30	0,9558	0,8989

RA_{AC}: retenção de antocianinas; RA_{AA}: retenção de ácido ascórbico; ANG: ângulo de repouso estático dos pós, pelo teste de fluidez; HIG: higroscopicidade dos pós; SOL: solubilidade dos pós em água.

A Tabela 4.5 apresenta os coeficientes de regressão dos modelos (nas formas codificadas) correspondentes às respostas experimentais referentes aos experimentos de microencapsulação por atomização.

Tabela 4.5. Coeficientes de regressão (codificados) dos modelos referentes às respostas dos experimentos de microencapsulação por atomização.

Fator	RA_{AC}		RA_{AA}		ANG		HIG		SOL	
	Coef.	p	Coef.	p	Coef.	p	Coef.	p	Coef.	p
Média	92,85	<0,01	90,18	<0,01	45,02	<0,01	47,65	<0,01	92,51	<0,01
x(L)	-1,07	<0,01	-2,39	0,01	-2,44	<0,01	-3,94	<0,01	0,19	0,21
x(Q)					0,55	0,31	-0,11	0,86	0,39	0,03
y (L)	0,25	0,24	1,09	0,06	-0,76	0,14	-3,36	<0,01	-1,48	<0,01
y(Q)					1,43	0,03	-2,31	<0,01	0,58	<0,01
z(L)	0,18	0,40	-0,15	0,66	-1,93	<0,01	-2,63	<0,01	0,38	0,03
z(Q)					0,07	0,89	-1,60	0,03	0,16	0,31
x(L)*y(L)	-0,42	0,15	-0,33	0,47	-0,05	0,94	-0,23	0,76	-0,39	0,06
x(L)*z(L)	0,02	0,95	0,03	0,95	0,31	0,62	0,64	0,40	0,09	0,63
y(L)*z(L)	0,09	0,74	0,17	0,69	0,01	0,98	-0,47	0,53	-0,13	0,49

RA_{AC}: retenção de antocianinas durante a atomização; RA_{AA}: retenção de ácido ascórbico durante a atomização; ANG: ângulo de repouso estático dos pós, pelo teste de fluidez; HIG: higroscopicidade dos pós; SOL: solubilidade dos pós em água; x: temperatura de entrada (valores codificados, variando entre -1,68 e 1,68, que correspondem aos valores reais de 170°C e 200°C, respectivamente); y: proporção encapsulante/sólidos de acerola (valores codificados, variando entre -1,68 e 1,68, que correspondem a 2:1 e 5:1, respectivamente); z: percentual de substituição de maltodextrina por goma de cajueiro (valores codificados, variando entre -1,68 e 1,68, que correspondem a 0% e 100%, respectivamente); x (L), y(L) e z(L): coeficientes dos parâmetros lineares das variáveis; x(Q), y(Q) e z(Q): coeficientes dos parâmetros quadráticos.

A Figura 4.7 apresenta os valores preditos e observados para cada resposta experimental, indicando que os modelos foram relativamente eficientes no ajuste dos dados experimentais, já que os valores observados situaram-se razoavelmente próximos das retas referentes aos valores preditos. Observa-se, no entanto, que os valores de retenção de antocianinas ficaram bastante concentrados em torno da mesma região (12 dos 17 pontos experimentais apresentaram retenções de antocianinas na faixa de 92-93%). Isso indica que, dentro das faixas experimentais utilizadas, não houve grandes variações de retenção de antocianinas, o que, mais uma vez, comprova a necessidade de cuidado ao avaliar este modelo.

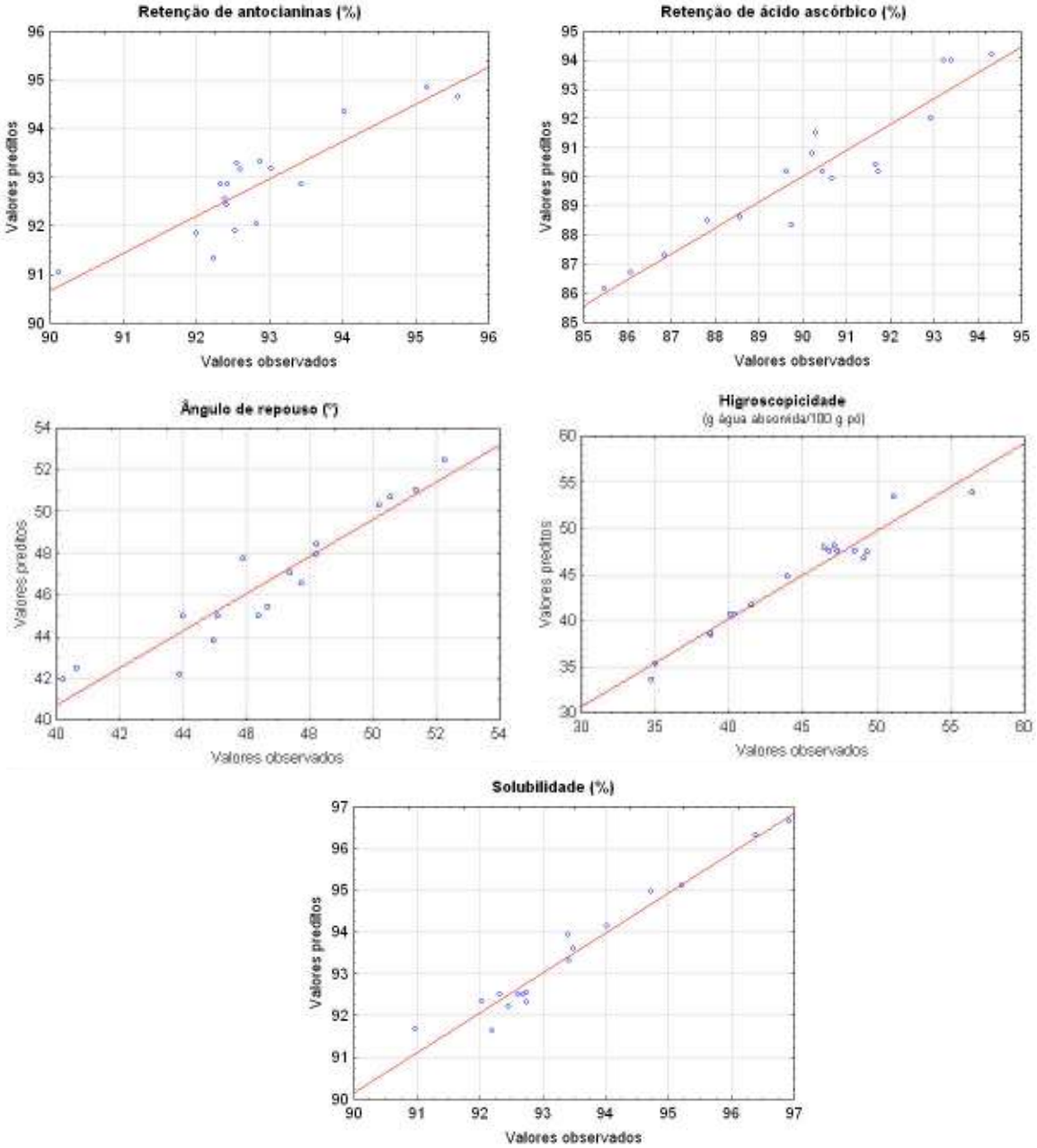

Figura 4.7. Valores preditos pelos modelos referentes aos experimentos de microencapsulação e atomização e valores observados experimentalmente.

As Figuras 4.8 e 4.9 apresentam as curvas de contorno referentes aos modelos que representam a retenção dos compostos de interesse (antocianinas e ácido ascórbico, respectivamente) durante a microencapsulação por atomização.

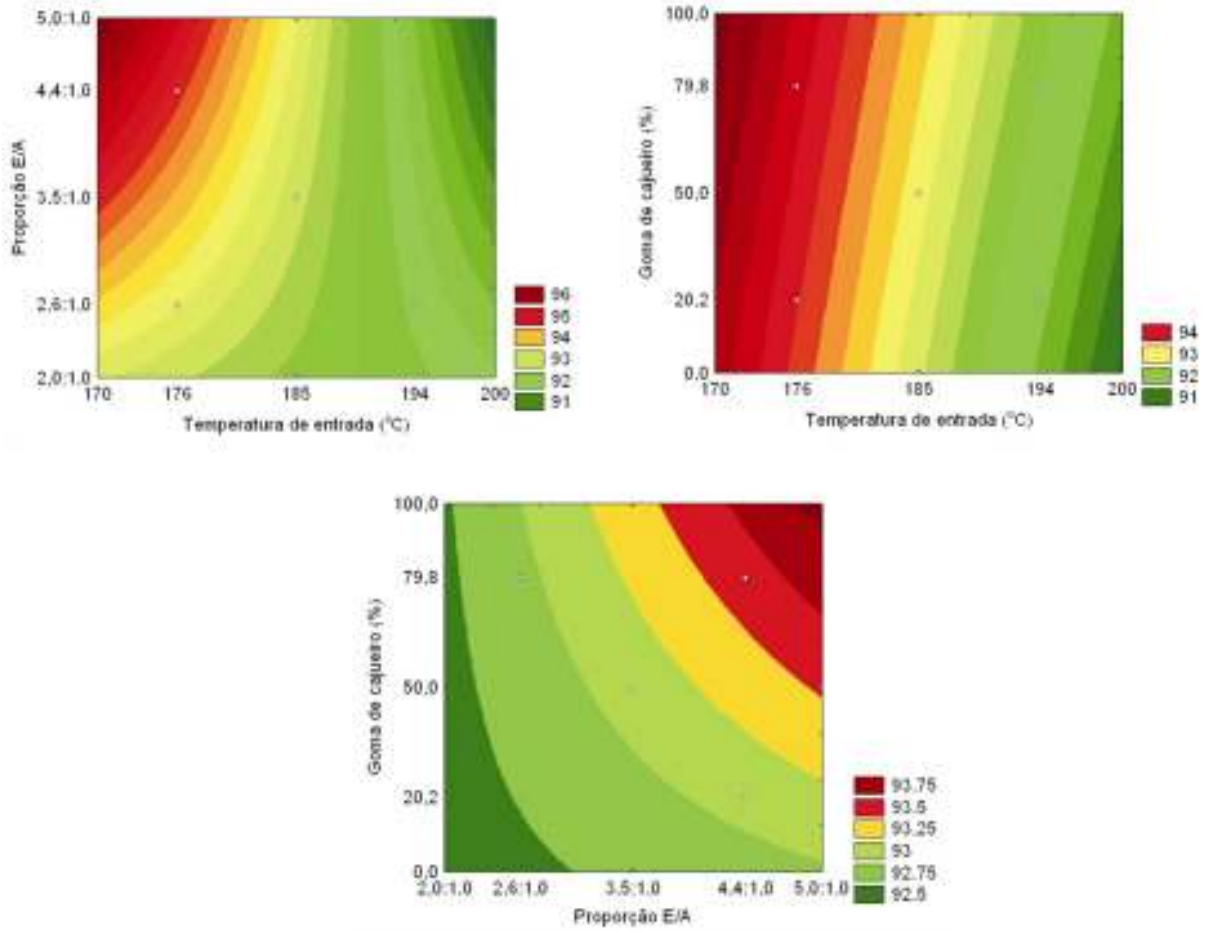

Figura 4.8. Curvas de contorno referentes à retenção de antocianinas durante a microencapsulação por atomização. Proporção E/A: Proporção mássica encapsulante: sólidos de acerola.

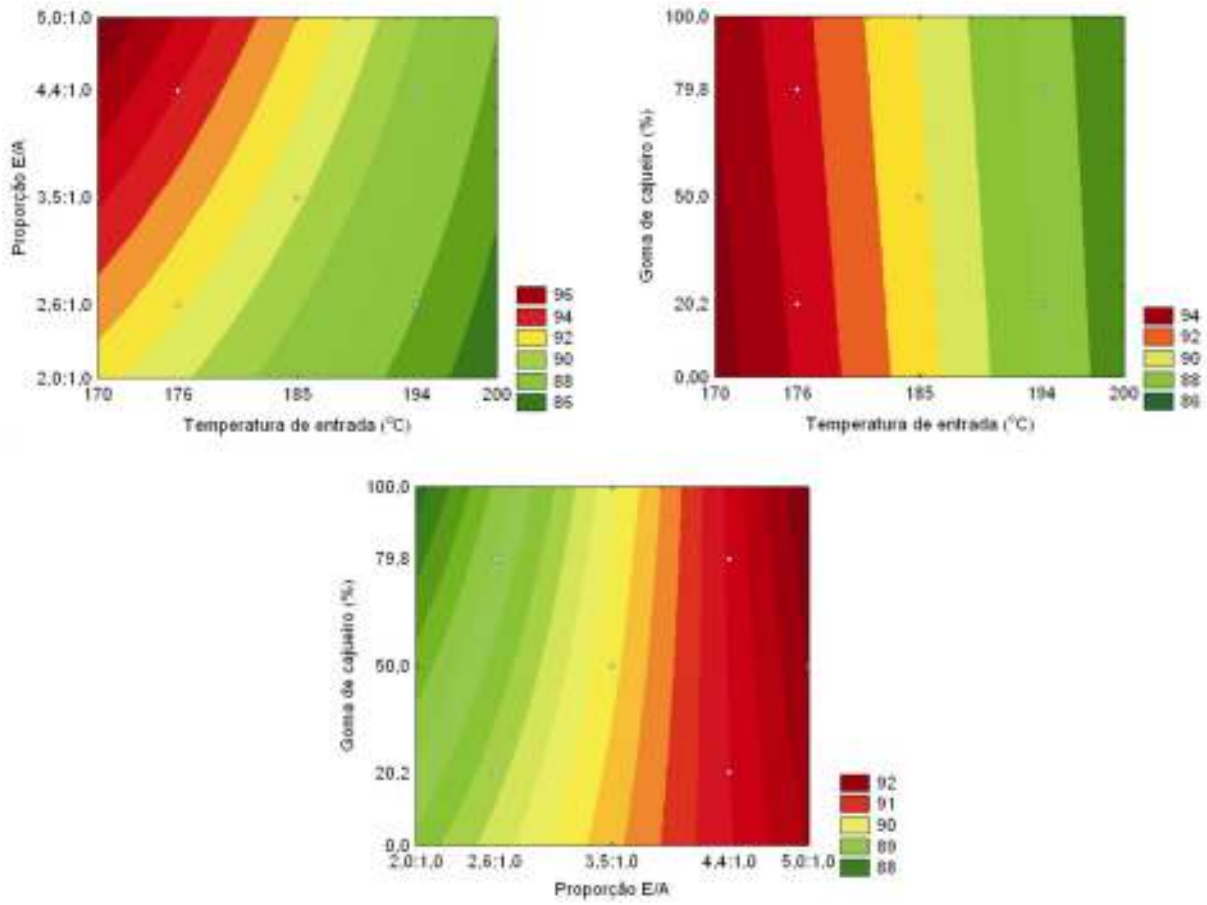

Figura 4.9. Curvas de contorno referentes à retenção de ácido ascórbico durante a microencapsulação por atomização. Proporção E/A: Proporção mássica encapsulante: sólidos de acerola.

De acordo com as Figuras 4.8 e 4.9, pode-se observar o efeito negativo da temperatura sobre a retenção de antocianinas e ácido ascórbico, ou seja, a retenção desses compostos aumenta com a diminuição da temperatura de entrada. Esse efeito era esperado, uma vez que as taxas de reações de degradação tendem a aumentar com a temperatura de qualquer processo. De fato, outros autores observaram o efeito negativo do aumento da temperatura de atomização sobre a retenção de antocininas (ERSUS & YURDAGEL, 2007) e outros pigmentos (CAI & CORKE, 2000; GOULA & ADAMOPOULOS, 2005; QUEK et al., 2006), assim como de ácido ascórbico (AL-KAHTANI & HASSAN, 1990). VIEIRA et al. (2000) e MANSO et al. (2001) estudaram o impacto negativo de altas temperaturas sobre a retenção de ácido ascórbico.

As Figuras 4.8 e 4.9 indicam ainda que o aumento da proporção sólido de encapsulante/sólidos de acerola favoreceu a retenção dos compostos de interesse. Não foram encontrados trabalhos que registrassem o efeito do encapsulante sobre a retenção de antocianinas e ácido ascórbico durante o processamento, mas LEACH et al. (1998) observaram o impacto positivo de encapsulantes (goma arábica e maltodextrina) sobre a retenção de β-caroteno durante a atomização de biomassa de *Dunaliella salina* para produção de um pó rico em β-caroteno. Alguns autores registraram o efeito positivo de agentes encapsulantes sobre a estabilidade de pigmentos durante a estocagem (SAITO et al., 1995, que encapsularam pigmentos de cúrcuma em géis de alginato; DESOBRY et al., 1999, que trabalharam com β-caroteno em microcápsulas de maltodextrina; PRENTICE-HERNÁNDEZ & RUSIG, 1999, que encapsularam carotenóides de urucum; GRADINARU et al., 2003, com antocianinas de hibisco em pululana; HIGUERA-CIAPARA et al., 2004, com astaxantina encapsulada em quitosana). No entanto, esses autores não avaliaram a retenção desses pigmentos durante o processamento.

O aumento do grau de substituição de maltodextrina por goma de cajueiro aumentou a percentagem de retenção de antocianinas (Tabela 4.5, Figura 4.8), indicando um melhor desempenho da goma de cajueiro sobre a maltodextrina em termos de retenção de compostos encapsulados, embora o mesmo efeito não tenha sido observado sobre a retenção de ácido ascórbico (Tabela 4.5, Figura 4.9). Não foram encontrados trabalhos sobre o uso de goma de cajueiro como encapsulante, mas RIGHETTO & NETTO (2006) observaram que o aumento da substituição de maltodextrina por goma arábica, de composição semelhante à da goma de cajueiro, favoreceu a retenção de ácido ascórbico.

As Figuras 4.10 e 4.11 apresentam as curvas de contorno referentes aos modelos para a fluidez, higroscopicidade e solubilidade, respectivamente. Percebe-se que o aumento da temperatura de entrada, embora tenha apresentado pouco efeito sobre a solubilidade dos pós, aumentou sua fluidez e reduziu sua higroscopicidade. Portanto, pode-se dizer que o aumento da temperatura favoreceu as propriedades físicas e a solubilidade dos produtos. O aumento de fluidez ou diminuição do ângulo de repouso pode ser atribuído a menores teores finais de umidade dos produtos processados em condições de maiores temperaturas, conforme também observado por outros autores (AL-KAHTANI & HASSAN, 1990, que atomizaram extrato de hibisco; ANSELMO et al., 2006, para suco de cajá; QUEK et al., 2006, para suco de melancia, todos encapsulados com maltodextrina).

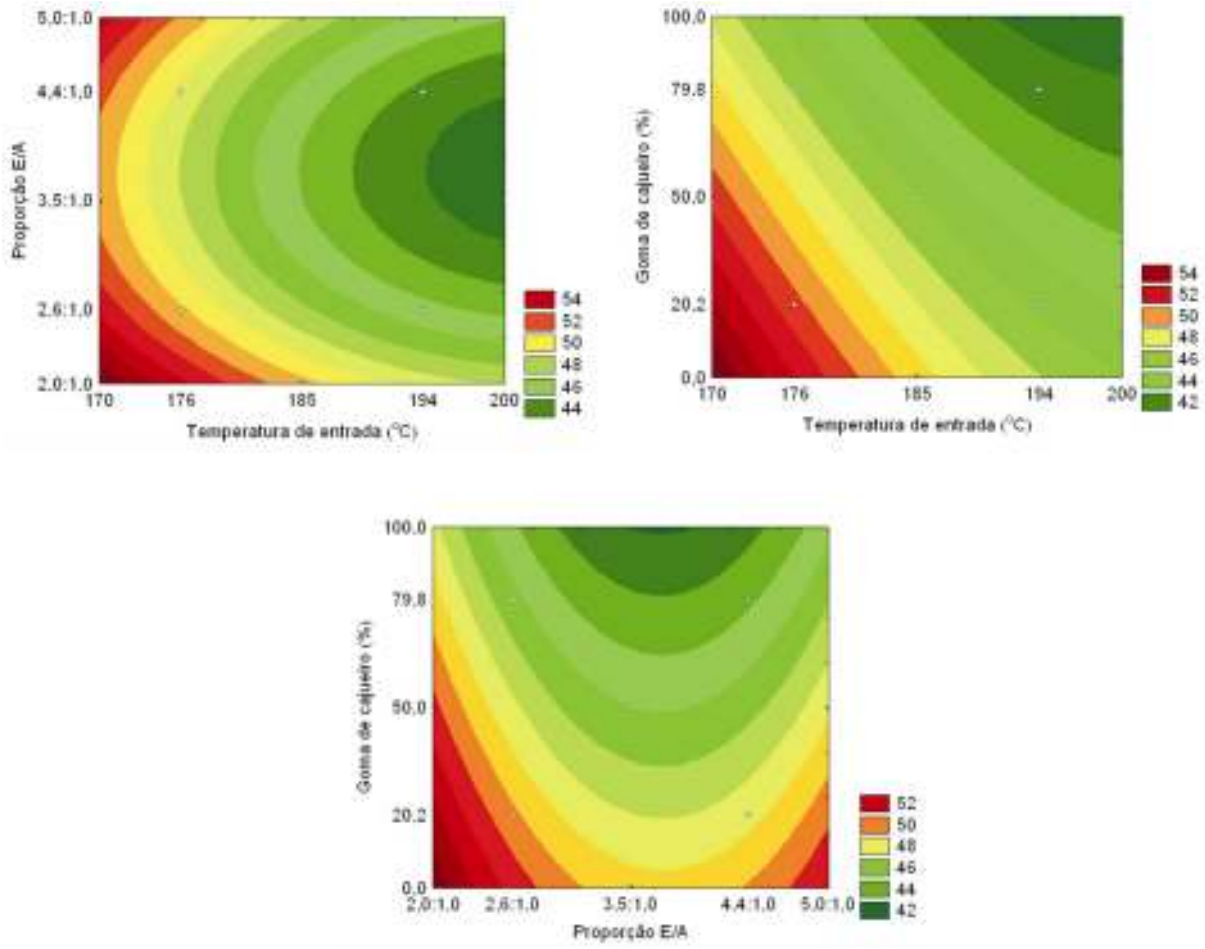

Figura 4.10. Curvas de contorno referentes ao ângulo de repouso estático resultante dos testes de fluidez dos pós obtidos por microencapsulação. Proporção E/A: Proporção mássica encapsulante: sólidos de acerola.

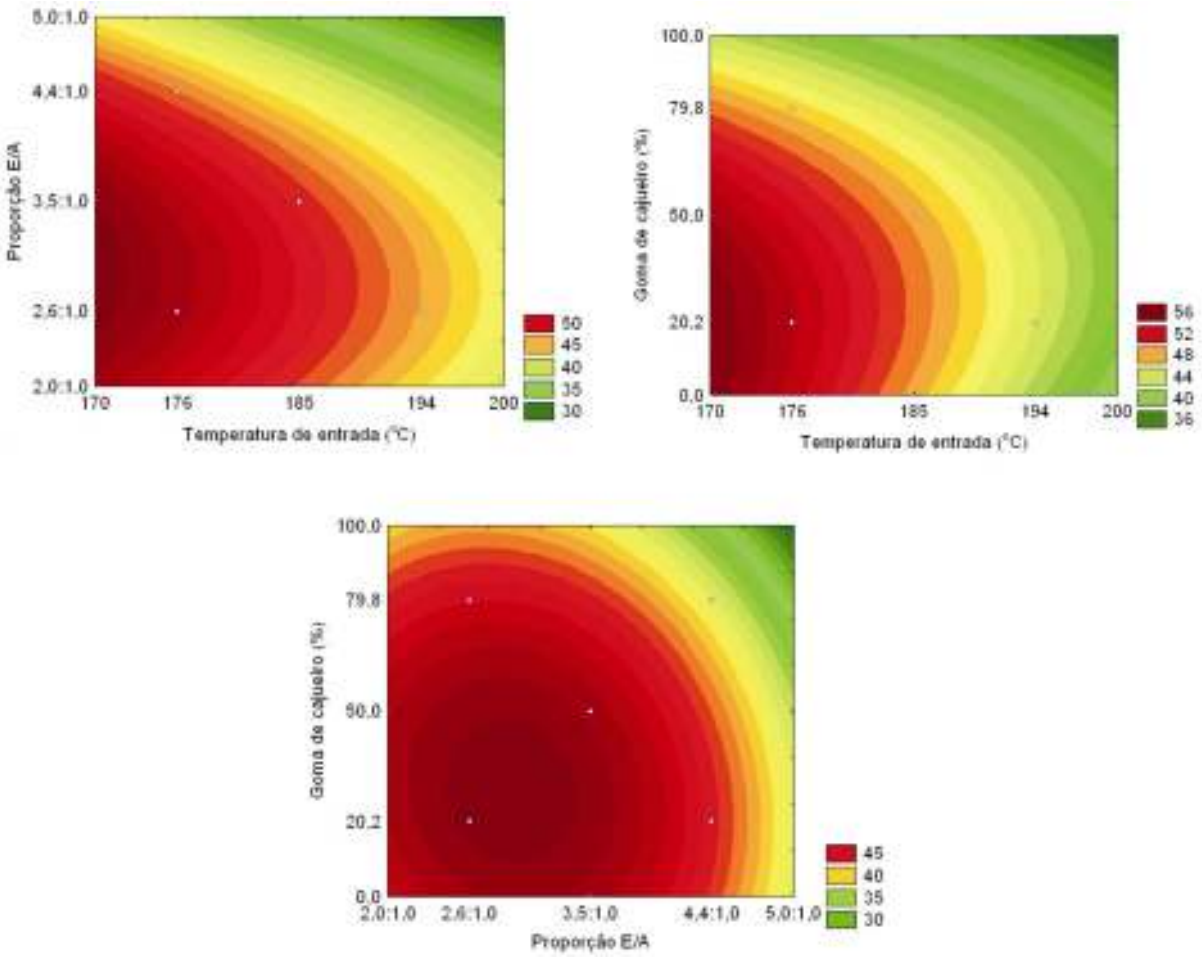

Figura 4.11. Curvas de contorno referentes à higroscopicidade dos pós obtidos por microencapsulação. Proporção E/A: Proporção mássica encapsulante: sólidos de acerola.

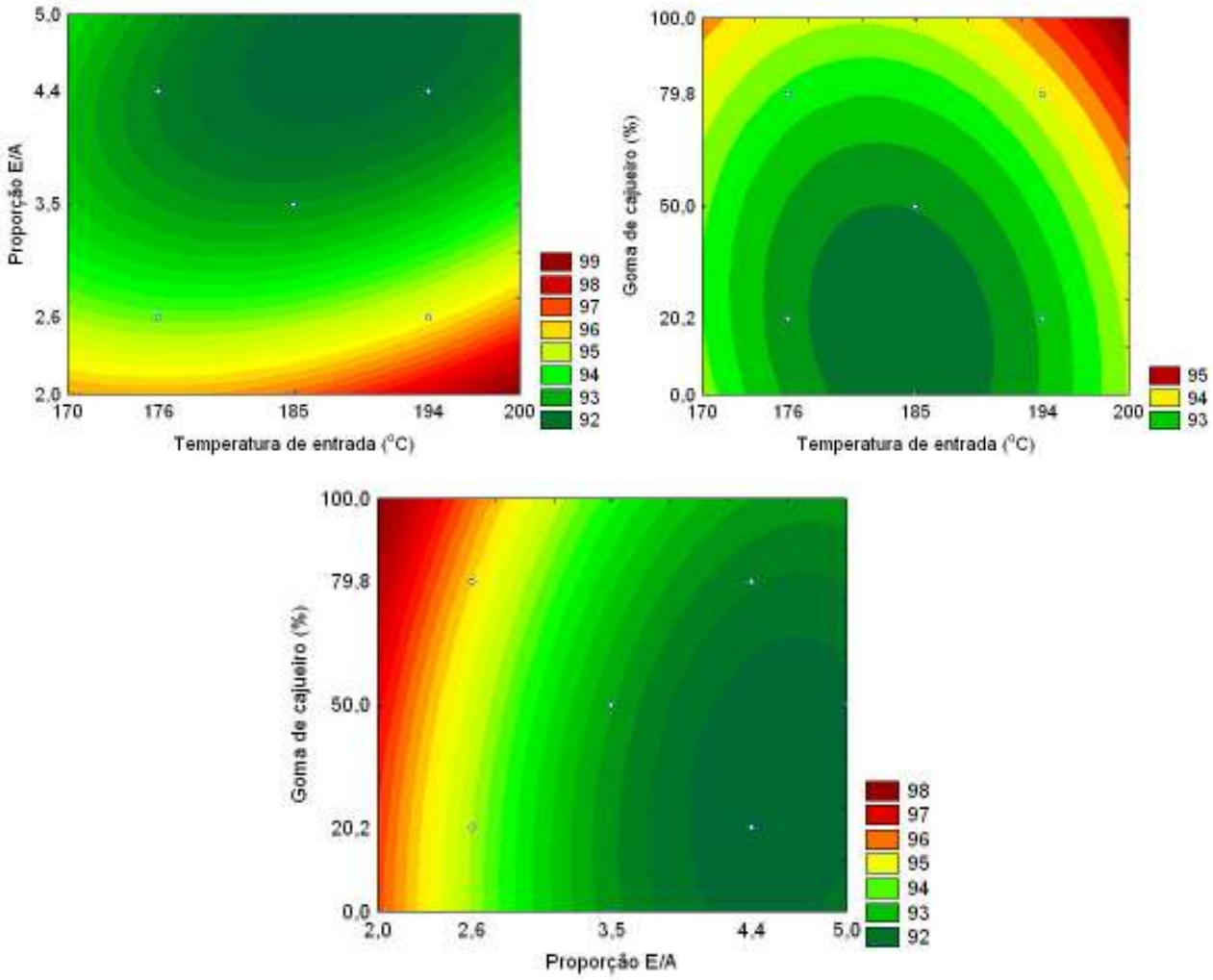

Figura 4.12. Curvas de contorno referentes à solubilidade dos pós obtidos por microencapsulação. Proporção E/A: Proporção mássica encapsulante: sólidos de acerola.

O aumento dos níveis de encapsulante reduziu a higroscopicidade dos pós, o que está de acordo com o comportamento descrito por BHANDARI et al. (1993) e observado por outros autores (BHANDARI et al., 1997, que trabalharam com encapsulação de sucos concentrados de frutas; ROOS et al., 1996, que encapsularam compostos de sabor; PEREIRA, 2000, que trabalhou com suco de maracujá; QUEK et al., 2006, que trabalharam com suco de melancia). A fluidez, por sua vez, foi favorecida pelo aumento da concentração de encapsulante, até uma certa proporção E/A (cerca de 3,5); acima desse valor, o efeito foi oposto. Por outro lado, o aumento dos níveis de encapulante reduziu a solubilidade dos pós, o que confirma os resultados apresentados por ABADIO et al. (2004) e CANO-CHAUCA et al. (2005), que trabalharam com microencapsulação de sucos de abacaxi e de manga, respectivamente.

O aumento do grau de substituição de maltodextrina por goma de cajueiro, conforme observado nas Figuras 4.10 a 4.12, também teve efeito positivo sobre as propriedades físicas e a solubilidade, sugerindo um melhor desempenho dessa goma como material encapsulante, em relação à maltodextrina. É possível que isso se deva à sua semelhança estrutural com a goma arábica (OWUSU et al., 2005), considerada um excelente encapsulante, que, entre outras vantagens, reduz a higroscopicidade e melhora a fluidez do material encapsulado (REINECCIUS, 1988; KENYON, 1995; THEVENET, 1995; CHATTOPADHYAYA et al., 1998).

Quando avaliadas somente com base na retenção dos compostos de interesse, as melhores condições de microencapsulação por atomização seriam as seguintes: temperatura de entrada inferior a 176°C; proporção encapsulante/sólidos de acerola maior que 4,0:1,0; e uso de goma de cajueiro em substituição à maltodextrina em mais de 80%. Entretanto, temperaturas abaixo de 176°C resultariam em pós com problemas de escoamento (ângulo de repouso estático maior que 50°). Assim, foi preciso levar em consideração também as propriedades físicas dos pós, a fim de encontrar condições que resultassem em altas (ainda que não máximas) retenções dos compostos de interesse, com boas propriedades físicas dos pós (principalmente razoável fluidez e baixa higroscopicidade). Como a sobreposição de tantos gráficos seria impraticável, procedeu-se a uma avaliação conjunta de todos os gráficos, tentando equilibrar todas as respostas, de forma a que todas fossem satisfatórias, ainda que não exatamente ótimas. Definiram-se, por fim, as seguintes condições como as mais adequadas para o processo de atomização: temperatura de entrada, 185°C; proporção encapsulante/sólidos de acerola, 5,0:1,0, tendo o material encapsulante pelo menos 50% de goma de cajueiro. Na verdade, o ideal parece ser a substituição completa de maltodextrina por goma de cajueiro, mas, levando-se em conta o fato de essa goma ser um material ainda de difícil obtenção comercial, sua utilização como substituto parcial da maltodextrina já forneceu bons resultados, quando comparados ao uso da maltodextrina pura. A goma de cajueiro parece, portanto, bastante promissora como material encapsulante, pois, apesar de não ter afetado significativamente a retenção dos compostos de interesse durante a atomização, favoreceu bastante as propriedades físicas dos pós obtidos.

Capítulo 5

Conclusões e sugestões

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

- O processo descrito, envolvendo extração aquosa seguida de microencapsulação por atomização, é bastante promissor para obtenção de um pó rico em antocianinas e ácido ascórbico, podendo ser usado como aditivo alimentar com função corante e/ou antioxidante.

- A eficiência do processo de extração, em termos de recuperação de antocianinas e ácido ascórbico, foi favorecida pelo aumento da proporção mássica solvente/bagaço e prejudicada pelo ácido cítrico. É provável que a acidificação do meio cause degradação nas antocianinas.

- As condições "ótimas" de extração foram: proporção mássica solvente/bagaço, 5:1, em ausência de ácido cítrico.

- A retenção dos compostos de interesse durante a atomização foi favorecida por menores valores de temperatura de entrada e maiores proporções encapsulante/sólidos de acerola. O aumento do grau de substituição de maltodextrina por goma de cajueiro, por sua vez, favoreceu apenas a retenção de antocianinas.

- As propriedades físicas (fluidez, higroscopicidade) dos pós foram favorecidas por maiores temperaturas de atomização, maiores concentrações de encapsulante e maiores teores de goma de cajueiro. A solubilidade foi melhor em condições com menores concentrações de encapsulante e maior grau de substituição de maltodextrina por goma de cajueiro.

- As condições mais adequadas de atomização, definidas com base tanto na retenção de compostos quanto nas propriedades físicas dos pós obtidos, foram definidas como sendo: temperatura de entrada, 185°C; proporção encapsulante/sólidos de acerola, 5,0:1,0, tendo o material encapsulante pelo menos 50% de goma de cajueiro.

- A goma de cajueiro é bastante promissora como material encapsulante, devendo esta aplicação ser mais detalhadamente estudada em estudos futuros.

- Sugere-se, como continuação do presente trabalho, um estudo da estabilidade física e química de extrato microencapsulado de acerola obtido sob as condições consideradas

como "ótimas". Esse estudo poderia ser feito variando-se o grau de substituição de maltodextrina por goma arábica (entre 50% e 100%), a fim de avaliar o impacto dessa substituição sobre a estabilidade dos compostos de interesse durante a estocagem.

- Sugere-se um estudo posterior mais detalhado sobre o efeito das diversas variáveis do processo de secagem por atomização sobre as propriedades do produto final.

- Sugere-se um estudo detalhado do poder antioxidante dos produtos obtidos, avaliando-se inclusive o eventual impacto dos agentes encapsulantes sobre as propriedades antioxidantes.

Capítulo 6

Referências bibliográficas

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADIO, F.D.B.; DOMINGUES, A.M.; BORGES, S.V.; OLIVEIRA, V.M. Physical properties of powdered pineapple (*Ananas comosus*) juice – effect of malt dextrin concentration and atomization speed. **Journal of Food Engineering**, v.64, n.3, p.285-87, 2004.

AGOSTINI-COSTA, T.S.; ABREU, L.N.; ROSSETTI, L.N.A. Efeito do congelamento e do tempo de estocagem de polpa de acerola sobre o teor de carotenóides. **Revista Brasileira de Fruticulatura**, v.25, n.1, p.56-58, 2003.

ALVES, R.E.; MENEZES, J.B. Botânica da Aceroleira. In: SÃO JOSÉ, A.R.; ALVES, R.E. (Ed.). Acerola no Brasil – Produção e Mercado. Vitória da Conquista, DFZ/UESB, 1995. p.7-13.

AL-KAHTANI, H.A.; HASSAN, B.H. Spray drying of roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) extract. **Journal of Food Science**, v.55, n.4, p.1073–1076, 1990.

ANDERSON, D.W.; GUEFFROY, D.E.; WEBB, A.D.; KEPNER, R.E. Identification of acetic acid as an acylating agent of anthocyanin pigments in grapes. **Phytochemistry**, v.9, n.7, p.1579-1583, 1970.

ANDRADE, I.; FLORES, H. Optimization of spray drying of roselle extract (*Hibiscus sabdariffa* L.). In: **Drying 2004** – Proceedings of the 14th International Drying Symposium (IDS 2004). São Paulo, 2004. v.A, p.597-604.

ANSELMO, G.C.S.; MATA, M.E.R.M.C.; ARRUDA, P.C.; SOUSA, M.C. Determinação da higroscopicidade do cajá em pó por meio da secagem por atomização. **Revista de Biologia e Ciências da Terra,** v.6, n.2, p. 58-65, 2006.

AOAC. **Official methods of analysis of AOAC International.** 16. ed. Arlington: AOAC, 1995.

ARSHADY, R. Microcapsules for food. **Journal of Microencapsulation**, v.10, p.413-435, 1993.

ARUOMA, O.I. Free radicals, oxidative stress and antioxidants in human health and disease. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.75, p.199-212, 1998.

AZEEZ, O.S. Production of gum from cashew tree latex. **Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies**, v.7, p.17-22, 2005.

AZEREDO, H.M.C.; BRITO, E.S; BRUNO, L.M.; PINTO, G.A.S. Métodos de conservação de alimentos. In: AZEREDO, H.M.C. (Ed.). **Fundamentos de Estabilidade de Alimentos**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2004. p.97-128.

BAKER, R. **Controlled release of biologically active agents.** New York: John Wiley & Sons, p.206-214, 1986.

BANDEIRA, C.T. **Métodos de extração da goma de cajueiro.** Fortaleza: EMBRAPA - CNPCa, 1991. 2p. (Pesquisa em andamento, 6).

BANGS, W.E.; REINECCIUS, G.A. Corn starch derivatives: possible wall materials for spray-dried flavor manufacture. In: RISCH, S.J.; REINECCIUS, G.A. **Flavor encapsulation.** ACS Symposium Series, 370. Washington: American Chemical Society, 1988. p.12-28.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. Planejamento e otimização de experimentos. Campinas: Editora da Unicamp, 1995. 302 p.

BERZAS NEVADO, J.J.; GUIBERTEAU CABANILLAS, C.; CONTENTO SALCEDO, A.M. Simultaneous spectrophotometric determination of three food dyes by using the first derivative of ratio spectra. **Talanta**, v.42, n.12, p.2043-2051, 1995.

BHANDARI, B.R.; DATTA, N.; D'ARCY, B.R.; RINTOUL, G.B. Co-crystallization of honey with sucrose. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 31, n. 2, p. 138-142, 1998.

BHANDARI, B.R.; DATTA, N.; HOWES, T. Problems associated with spray drying of sugar-rich foods. **Drying Technology**, v.15, n.2, p.671–684, 1997.

BHANDARI, B.R.; SENOUSSI, A.; DUMOULIN. E.D.; LEBERT, A. Spray drying of concentrated fruit juices. **Drying Technology,** v.11, n.5, p. 1081–1092, 1993.

BHANDARI, B.R.; DUMOULIN. E.D.; RICHARD, H.M.J.; NOLEAU, I.; LEBERT, A.M. Flavor encapsulation by spray drying: application to citral and linalyl acetate. **Journal of Food Science**, v.57, n.1, p.217-221, 1992.

BLOCK, G.; PATTERSON. B.; SUBAR, A. Fruit, vegetables, and cancer prevention: a review of the epidemiological evidence. **Nutrition and Cancer,** v.18, p.1–29, 1992.

BRAZEL, C.S. Microencapsulation: offering solutions for the food industry. **Cereal Foods World,** v.44, n.6, p.388-393, 1999.

BRIDLE, P.; TIMBERLAKE, C.F. Anthocyanins as natural food colours – selected aspects. **Food Chemistry**, v.58, n.1-2, p.103-109, 1997.

BROUILLARD, R. Chemical structure of anthocyanins. In: MARKAKIS, P. (Ed.) **Anthocyanins as food colors.** London: Academic Press, 1982. p.1-40.

BÜCHI LABORTECHNIK AG. Training papers - Spray drying. Disponível em: http://www.buchi.com/Spray-Drying.69.0.html?&no_cache=1&file=308&uid=2283. Acesso em: 15 jan. 2007.

CACACE, J.E.; MAZZA, G. Optimization of extraction of anthocyanins from black currants with aqueous ethanol. **Journal of Food Science,** v.68, n.1, p.240-248, 2003.

CAI, Y.Z.; CORKE, H. Production and properties of spray dried amaranthus betacyanin pigments. **Journal of Food Science**, v.65, n.6, p.1248–1252, 2000.

CALLAHAN. J.C.; CLEARY, G.W.; ELEFANT, M.; KAPLAN. G.; KENSLER, T.; NASH, R.A. Equilibrium moisture content of pharmaceutical excipients. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, v. 8, n.3, p.355-369, 1982.

CANO-CHAUCA, M.; STRINGHETA, P.C.; RAMOS, A.M.; CAL-VIDAL, J. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder spray drying and its functional characterization. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v.6, n.4, p.420-428, 2005.

CHAN JR., H.T.; YAMAMOTO, H.Y. Kinetics of anthocyanin decomposition in acerola juice. **ASEAN Food Journal**, v. 9, n. 4, p. 132-135, 1994.

CHANDRA, A.; NAIR, M.G.; IEZZONI, A.F. Isolation and stabilization of anthocyanins from tar cherries (*Prunus cerasus* L.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.41, p.1062-1062, 1993.

CHANG, T.M.S.; MALAVE, N. The development and first clinical use of semipermeable microcapsules (artificial cells) as a compact artificial kidney. **Therapeutic Apheresis**, v.4, n.2, p.108-116, 2000.

CHATTOPADHYAYA, S.; SINGHAL, R.S.; KULKARNI, P.R. Oxidised starch as gum arabic substitute for encapsulation of flavours. **Carbohydrate Polymers,** v.37, n.2, p.143-144, 1998.

CLARK, J.P. Food encapsulation: capturing one substance by another. **Food Technology**, v.56, n.11, p.63-65, 2002.

CONCEIÇÃO, M.P.J. **Cinética da degradação térmica de antocianinas em suco de acerola (*Malpighia glabra* L.).** 1997. 59 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa.

CONSTANT, P.B.L.; STRINGHETA, P.C. Microencapsulação de ingredientes alimentícios. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos,** v.36, n.1, p.12-18, 2002.

DE ROSSO, V.V.; MERCADANTE, A.Z. The high ascorbic acid content is the main cause of the low stability of anthocyanin extracts from acerola. **Food Chemistry**, v.103, n.3, p.935-943, 2007.

DELGADO-VARGAS, F.; PAREDES-LÓPEZ, O. **Natural colorants for food and nutraceutical uses.** Boca Raton: CRC Press, 2003. 327 p.

DEPYPERE, F.; DEWETTINCK, K.; RONSSE, F.; PIETERS, J.G. Food powder microencapsulation: principles, problems and opportunities. **Applied Biotechnology, Food Science and Policy,** v.1, n.2, p.75-94, 2003.

DESOBRY, S.A.; NETTO, F.M.; LABUZA, T.P. Comparison of spray-drying, drum-drying and freeze-drying for β-carotene encapsulation and preservation. **Journal of Food Science**, v.62, n.6, p.1158–1162, 1997.

DESOBRY, S.A.; NETTO, F.M.; LABUZA, T.P. Influence of maltodextrin systems at an equivalent 25DE on encapsulated β-carotene loss during storage. **Journal of Food Processing and Preservation,** v.23, p.39-55, 1999.

DEYMONAZ, C.; HOBSON, M.; DIAZ, D.; GUIDINGER, N. **Spray drying.** Disponível em: <http://www.wsu.edu/~gmhyde/433_web_pages/drying-web-pages98/spray-dry/Spray-Drying-intro.htm>. Acesso em: 22 abr. 2002.

DIB TAXI, C.M.A. **Suco de camu-camu (*Myrciaria dubia*) microencapsulado obtido através de secagem por atomização.** 2001. 98 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

DIPLOCK, A.T.; CHARLEUX, J.L.; CROZIER-WILLI, G.; KOK, F.J.; RICE-EVANS, C.; ROBERFROID, M.; STAHL, W.; VIÑA-RIBES, J. Functional food science and defence against reactive oxidative species. **British Journal of Nutrition.** v.80, supl.1, p.S77-S112, 1998.

DZIEZAK, J.D. Microencapsulation and encapsulated ingredients. **Food Technology,** v.42, n.4, p.136-151, 1988.

EASTMAN, J.E.; MOORE, C.O. Cold water soluble granular starch for gelled food composition. U.S. Patent 4465702, 1984.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Cashew gum.** Disponível em: http://www.embrapa.br/English/portfolio/agroindustry/cashew/mostra_documento. Acesso em: 21 out. 2006.

ERSUS, S.; YURDAGEL, U. Microencapsulation of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucus carota* L.) by spray drier. **Journal of Food Engineering,** v.80, n.3, p.805-812, 2007.

FENNEMA, O.R. Loss of vitamins in fresh and frozen foods. **Food Technology**, v.31, n.12, p.32-38, 1977.

FILKOVÁ, I.; MUJUMDAR, A.S. Industrial Spray Drying Systems. In: **Handbook of Industrial** Drying. Mujumdar, A.S. (Ed.), 1995. p.742.

FRANÇA, V.C.; NARAIN, N. Caracterização química dos frutos de três matrizes de acerola (*Malpighia emarginata* D.C.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos,** v.23, n.2, p.157-160, 2003.

FRANKEL, E.N. Antioxidants in lipid foods and their impact on food quality. **Food Chemistry,** v.57, p.51-55, 1996.

GALLÃO, M.I.; FURTADO, R.S.; BRITO, E.S. Cytochemical characterization and structural approach to *Prosopis juliflora* (Sw) D.C. seed gum extraction. **Journal of the Science of Food and Agriculture,** v.85, p.2321-2324, 2005.

GHISELLI, A.,; NARDINI, M.; BALDI, A.; SCACCINI, C. Antioxidant activity of different phenolic fractions separated from an Italian red wine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry,** v.46, n.2, p.361–367, 1998.

GIBBS, B.F.; KERMASHA, S.; ALLI, I.; MULLIGAN. C.N. Encapsulation in the food industry: a review. **International Journal of Food Sciences and Nutrition,** v.50, p.213-224, 1999.

GLIGUEM, H.; BIRLOUEZ-ARAGON, I. Effects of sterilization. packaging, and storage on vitamin C degradation. protein denaturation. and glycation in fortified milks. **Journal of Dairy Science**, v.88, n.3, p.891-899, 2005.

GONZAGA NETO, L.; SOARES, J. M. Acerola para exportação: aspectos técnicos da produção. Brasília: Embrapa-SPI, 1994. 43p. (Série Publicações Técnicas FRUPEX, 10).

GOUIN, S. Microencapsulation – industrial appraisal of existing technologies and trends. **Trends in Food Science & Technology**, v.15, n.7-8, p.330-347, 2004.

GOULA, A.M.; ADAMOPOULOS, K.G. Stability of lycopene during spray drying of tomato pulp. **LWT – Food Science and Technology**, v.38, n.5, p.479-487, 2005.

GRADINARU, G.; BILIADERIS, C.G.; KALLITHRAKA, S.; KEFALAS, P.; GARCIA-VIGUERA, C. Thermal stability of *Hibiscus sabdariffa* L. anthocyanins in solution and in solid state: effects of copigmentation and glass transition. **Food Chemistry,** v.83, p.423-436, 2003.

GUILHERME, M.R.; REIS, A.R.; TAKAHASHI, S.H.; RUBIRA, A.F.; FEITOSA, J.P.A.; MUNIZ, E.C. Synthesis of a novel superabsorbent hydrogel by copolymerization of

acrylamide and cashew gum modified with glycidyl methacrylate. **Carbohydrate Polymers,** v.61, n.4, p.464-471, 2005.

GUTTERIDGE, J.M. Free radicals in disease processes: a compilation of cause and consequence. **Free Radical Research Communications**, v.19, p.141-158, 1993.

HASLER, C.M. **Alimentos funcionais: seu papel na prevenção de doenças e na promoção de saúde.** Disponível em: http://www.geocities.com/quackwatch/ff.html. Acesso em: 05 nov. 2006.

HIGBY, W.K. A simplified method for determination of some the carotenoid distribuition in natural and carotene-fortified orange juice. **Journal of Food Science**, v.27, p.42-49, 1962.

HIGUERA-CIAPARA, I.; FELIX-VALENZUELA, L.; GOYCOOLEA, F.M.; ARGÜELLES-MONAL, W. Microencapsulation of astaxanthin in a chitosan matrix. **Carbohydrate Polymers**, v.56, p.41-45, 2004.

IVERSEN, C.K. Black currant nectar: effect of processing and storage on anthocyanin and ascorbic acid content. **Journal of Food Science,** v.64, n.1, p.37-41, 1999.

JACKMAN, R.L.; SMITH, J.L. Anthocyanins and betalains. In: HENDRY, G.A.F.; HOUGHTON, J.D. **Natural food colorants.** London: Chapman & Hall. 2. ed., 1996. p. 244-309.

JACKMAN, R.L.; YADA, R.Y.; TUNG, M.A.; SPEERS, R.A. Anthocyanins as food colorants – a review. **Journal of Food Biochemistry**, v.11, p.201-247, 1987.

JACKSON, L.S.; LEE, K. Microencapsulation and the food industry. **Lebensmittel-Wissenschaft Technologie**, v.24, n.4, p.289-297, 1991.

KAMEI, H.; HASHIMOTO, Y.; KOIDE, T.; KOJIMA, T.; HASEGAWA, M. Anti-tumor effect of methanol extracts from red and white wines. **Cancer Biotherapy and Radiopharmacology,** v.13, n.6, p.447–452, 1998.

KAREL, M.; LANGER, R. Controlled release of food additives. In: RISCH, S.J.; REINECCIUS, G.A. **Flavor encapsulation.** Washington. DC: ACS, 1988. p.29-36.

KENYON, M.M. Modified starch, maltodextrin. and corn syrup solids as wall materials for food encapsulation. In: RISCH, S.J.; REINECCIUS, G.A. **Encapsulation and controlled**

release of food ingredients. ACS Symposim Series, 590. Washington. DC: ACS, 1995. p.42-50.

KING, A.H. Encapsulation of food ingredients. In: RISCH, S.J.; REINECCIUS, G.A. **Encapsulation and controlled release of food ingredients.** ACS Symposim Series, 590. Washington. DC: ACS, 1995. p.26-39.

KIRBY, C.J.; COXON. D,T.; RIGBY, N.; WHITTLE, C.J.; LAW, B.A. Stabilization of ascorbic acid by microencapsulation in liposomes. **International Journal of Food Science and Technology**, v.26, p.437-49, 1991.

KLEIN, B.P.; KURILICH, A.C. Processing effects on dietary antioxidants from plant foods - The role of oxidative stress and antioxidants in plant and human health. **HortScience**, v.35, n.4, p.580-584, 2000.

KONG, J.M.; CHIA, L.S.; GOH, N.K.; CHIA, T.F.; BROUILLARD, R. Analysis and biological activities of anthocyanins. **Phytochemistry,** v.64, n.5, p.923-933, 2003.

KRIFI, B.; METCHE, M. Degradation of anthocyanins from blood orange juices. **International Journal of Food Science & Technology**, v.35, n.3, p.275-283, 2000.

LEACH, G.; OLIVEIRA, G.; MORAIS, R. Spray-drying of *Dunaliella salina* to produce a β-carotene rich powder. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology,** v.20, p. 82-85, 1998.

LEE, J.B.; AHN, J.; LEE, J.; KWAK, H.S. L-ascorbic acid microencapsulated with polyacylglycerol monostearate for milk fortification. **Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry**, v.68, n.3, p.495-500, 2004.

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

LEE, J.; DURST, R.W.; WROLSTAD, R.E. Impact of juice processing on blueberry anthocyanins and polyphenolics: comparison of two pretreatments. **Journal of Food Science,** v.67, n.5, p.1660-1667, 2002.

LEE, J.; WROLSTAD, R.E. Extraction of anthocyanins and polyphenolics from blueberry-processing waste. **Journal of Food Science,** v.69, n.7, p.C564-C573, 2004.

LEUNG, A.Y.; FOSTER, S. Acerola. In: **Encyclopedia of common natural ingredients used in food, drugs, and cosmetics.** 2.ed. New York: Wiley, 1996. p.6-7.

LIAO, M.; SEIB, P.A. Selected reactions of L-ascorbic acid related to foods. **Food Technology**, v.41, n.11, p.104-107, 111, 1987.

LIMA, V.L.A.G.; MELO, E.A.; MACIEL, M.I.S.; LIMA, D.E.S. Avaliação do teor de antocianinas em polpa de acerola congelada proveniente de frutos de 12 diferentes aceroleiras (*Malpighia emarginata* D.C.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.23, n.1, p.101-103, 2003.

LIMA, V.L.A.G.; MELO, E.A.; MACIEL, M.I.S.; PRAZERES, F.G.; MUSSER, R.S.; LIMA, D.E.S. Total phenolic and carotenoid contents in acerola genotypes harvested at three ripening stages. **Food Chemistry**, v.90, n.4, p.565-568, 2005.

LINDLEY, M.G. The impact of food processing on antioxidants in vegetable oils, fruits and vegetables. **Trends in Food Science and Technology,** v.9, p.336-340, 1998.

LINKO, P. Immobilized lactic acid bacteria. In: LARSON, A. (Ed.) **Enzymes and immobilized cells in biotechnology.** Minto Park: Benjamin Cummings, 1985. p.25-36.

LONGERIL, M.; RENAUD, S.; MAMELLE, N.; SALEN, P.; MARTIN, J.L.; MONJAUD, I.; GUIDOLLET, J.; TOUBOLT, P.; DELAYE, J. Mediterranean alpha-linoleic acid-rich diet in secondary prevention of coronary heart disease. **Lancet,** v.343, p.1454-1459, 1994.

MANSO, M.C.; OLIVEIRA, F.A.R.; OLIVEIRA, J.C.; FRÍAS, J.M. Modelling ascorbic acid thermal degradation and browning in orange juice under aerobic conditions. **International Journal of Food Science & Technology,** v.36, n.3, p.303-312, 2001.

MARINO NETTO, L. **Acerola, a cereja tropical.** São Paulo: Nobel, 1986. 94p.

MAZZA, G.; BROUILLARD, R. Recent developments in the stabilization of anthocyanins in food products. **Food Chemistry**, v.25, p.207-225, 1987.

MAZZA, G.; CACACE, J.E.; KAY, C.D. Methods of analysis for anthocyanins in plants and biological fluids. **Journal of AOAC International**, v.87, n.1, p.129-145, 2004.

McDONALD, S.; PRENZLER, P.D.; AUTOLOVICH, M.; ROBARDS, K. Phenolic content and antioxidant activity of olive extracts. **Food Chemistry**, v.73, p.73-84, 2001.

McNAMEE, B.F.; O'RIORDAN, E.D.; O'SULLIVAN, M. Emulsification and microencapsulation properties of gum arabic. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.46, p.4551-4555, 1998.

MEIERS, S.; KEMENY, M.; WEYAND, U.; GASTPAR, R.; VON ANGERER, E.; MARKO, D. The anthocyanidins cyanidin and delphinidin are potent inhibitors of the epidermal growth-factor receptor. **Journal of Agricultural and Food Chemistry,** v.49, n.2, p.958–962, 2001.

MESQUITA, P.C.; VIGOA, Y.G. La acerola, fruta marginada de America con alto contenido de acido ascorbico. **Alimentaria**, v. 37, n. 309, p.113-125, 2000.

MEZADRI, T.; FERNÁNDEZ-PACHÓN, M.S.; VILLAÑO, D.; GARCÍA-PARRILLA, M.C.; TRONCOSO, A.M. El fruto de la acerola: composición. características productivas e importância econômica. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición.** v. 56, n. 2, 2006. Disponível em: http://www.alanrevista.org/ediciones/2006-2/fruto_acerola.asp. Acesso em: 12 nov. 2006.

MEZADRI, T.; PÉREZ-GÁLVEZ, A.; HORNERO-MÉNDEZ, D. Carotenoid pigments in acerola fruits (*Malpighia emarginata* DC) and derived products. **European Food Research and Technology**, v.220, p.63-69, 2005.

MICROBELCAPS S.A. **Microencapsulation by spray-drying.** Disponível em: http://www.microbelcaps.com/spraydrying.html. Acesso em: 23 nov. 2006.

MONTES, C.; VICARIO, I.M.; RAYMUNDO, M.; FETT, R.; HEREDIA, F.J. Application of tristimulus colorimetry to optimize the extraction of anthocyanins from Jaboticaba (*Myricia Jaboticaba* Berg.). **Food Research International**, v.38, n.8-9, p.983-988, 2005.

MOREL, I.; LESCOAT, G.; CILLARD, P.; CILLARD, J. Role of flavonoids and iron chelation in antioxidant action. **Methods of Enzymology**, v.234, p.437-443, 1994.

MORETTI, C.L.; ARAÚJO, A.L.; MATTOS, L.M. Evaluation of different oxygen. carbon dioxide and nitrogen combinations employed to extend the shelf life of fresh-cut collard greens. **Horticultura Brasileira**, v.21, n.4, p.676-680, 2003.

MUTKA, J.R.; NELSON, D.B. Preparation of encapsulated flavors with high flavor level. **Food Technology**, v.42, n.4, p.154-157, 1988.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST). **Process improvement.** Disponível em: http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/pri.htm. Acesso em: 23 nov. 2006.

OBI, F.; USENU, I.; OSAYANDE, J. Prevention of carbon tetrachloride-induced hepatotoxicity in the rat by *H. rosasinensis* anthocyanin extract administered in ethanol. **Toxicology,** v.131, n.2-3, p.93–98, 1998.

OLIVEIRA, J.R.P.; SOARES FILHO, W.S. Acerola: conservação, caracterização e seleção de germoplasma pelo CNPMF – EMPRAPA. In: **Acerola no Brasil – Produção e Mercado**. SÃO JOSÉ, A.R.; ALVES, R.E. (Ed.) Vitória da Conquista, DFZ/UESB, 1995. p. 22-27.

OWUSU, J.; OLDHAM, J.H.; ODURO, I.; ELLIS, W.O.; BARIMAH, J. Viscosity studies of cashew gum. **Tropical Science**, v.45, n.2, p.86-89, 2005.

PAULA, H.C.B.; GOMES, F.J.S.; PAULA, R.C.M. Swelling studies of chitosan/cashew gum physical gels. **Carbohydrate Polymers,** v.48, n.3, p.313-318, 2002.

PEARSON, D. **Tecnicas de laboratorio para el analises de alimentos.** Zaragoza: Editorial Acribia, 1976. 331p.

PEREIRA, A. **Avaliação microestrutural de pós de suco de maracujá obtidos por spray drying.** 2000. 66 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras.

POPPLEWELL, M.L. Evaluating encapsulation economics. **Perfumer and Flavorist**, v.26, p.2-6, 2001.

PRENTICE-HERNÁNDEZ, C.; RUSIG, O. Efeito da luz na estabilidade de um extrato microencapsulado obtido a partir do urucum (*Bixa orellana* L.). **Brazilian Journal of Food Technology**, v.2, n.1-2, p.185-189, 1999.

PSZCZOLA, D. Encapsulated ingredients: Providing the right fit. **Food Technology**, v.52, n.12, p.70-77, 1998.

QUEK, S.Y.; CHOK, N.K. SWEDLUND, P. The physicochemical properties of spray-dried watermelon powders. **Chemical Engineering and Processing,** 2006, *in press*.

RÉ, M.I. Microencapsulação – em busca de produtos 'inteligentes'. **Ciência hoje**, v.27, n.162, p.24-29, 2000.

RÉ, M.I. Microencapsulation by spray drying. **Drying Technology,** v.16, p.1195-1236, 1998.

REIN, M. **Copigmentation reactions and color stability of berry anthocyanins.** Disponível em: <http://ethesis.helsinki.fi/julkaisut/maa/skemi/vk/rein/copigmen.pdf>. Acesso em: 14 abr. 2005.

REINECCIUS, G.A. Carbohydrates for flavor encapsulation. **Food Technology**, v.51, n.3, p.144-146, 149, 1991.

REINECCIUS, G.A. Spray-drying of food flavors. In: RISCH, S.J.; REINECCIUS, G.A. **Flavor encapsulation.** ACS Symposium Series, 370. Washington. DC: ACS, 1988. p.55-66.

REVILLA, E.; RYAN, J.M.; MARTÍN-ORTEGA, G. Comparison of several procedures used for the extraction of anthocyanins from red grapes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.46, p. 4592–4597, 1998.

RIGHETTO, A.M.; NETTO, F.M. Vitamin C stability in encapsulated green West Indian cherry juice and in encapsulated synthetic ascorbic acid. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.86, n.8, p.1202-1208, 2006.

RIMM, E.B.; ASCHERIO, A.; GIOVANNUCCI, E.; SPIEGALMAN, D. STAMPFER, M.; WILLETT, W. Vegetable, fruits, and cereal fiber intake and risk of coronary heart disease among men. **Journal of American Medical Association,** v.275, p.447–451, 1996.

ROOS, Y.H.; KAREL, M.; KOKINI, J.L. Glass transition in low moisture and frozen foods. **Journal of Food Technology**, v.11, p. 95-107, 1996.

ROSENBERG, M.; KOPELMAN, I.J.; TALMON, Y. Factors affecting retention in spray-drying microencapsulation of volatile materials. **Journal of Agricultural and Food Chemistry,** v.38, p.1288-1294, 1990.

ROSENTHAL, F.R.T. **Goma do cajueiro: estudo químico e tecnológico.** Rio de Janeiro: Ministério do Trabalho, Indústria e Comércio, Instituto Nacional de Tecnologia, 1951. 35p.

SAITO, K.; MURATA, T.; MORI, T. Encapsulation of carthamin and safflor yellow B in calcium alginate beads – technical stabilization of the colours. **International Journal of Food Science and Technology**, v.29, p.715-719, 1995.

SANTOS, A.B.; FERREIRA, V.P.; GROSSO, C.R.F. Microcápsulas – uma alternativa viável. Microencapsulação de produtos sensíveis à oxidação: óleo-resina de páprica. **Biotecnologia, Ciência & Desenvolvimento**, v.16, p.26-30, 2000.

SCALBERT, A.; WILLIAMSON, G. Dietary intake and bioavailability of polyphenols. **Journal of Nutrition,** v.130, n.8 (supl.), 2000.

SEISS, W.; DIVIES, C: Microencapsulation. **Angewandte Chemie International Edition.** v.14, p.539-550, 1975.

SGARBIERI, V.C.; PACHECO, M.T.B. Revisão: Alimentos funcionais fisiológicos. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.2, n.1-2, p.7-19, 1999.

SHAHIDI, F.; HAN, X.Q. Encapsulation of food ingredients. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition,** v.33, n.6, p.501-547, 1993.

SIES, H. Oxidative stress: from basic research to clinical application. **American Journal of Medicine,** v.91, p.31S-39S, 1991.

SILVA, J.A. **Tópicos da tecnologia de alimentos.** São Paulo: Livraria Varela, 2000. 227p.

SPARKS, R.E. Microencapsulation. In: **Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology.** 3.ed. New York: John Wiley, v.15, p.470-493. 1981.

THEVENET, F. Acacia gums: natural encapsulation agent for food ingredients. In: RISCH, S.J.; REINECCIUS, G.A. **Encapsulation and controlled release of food ingredients.** ACS Symposium Series, 590. Washington: ACS, 1995. p.51-90.

TORQUATO, D.S.; FERREIRA, M.L.; SÁ, G.C.; BRITO, E.S.; PINTO, G.A.S.; AZEVEDO, E.H.F. Evaluation of antimicrobial activity of cashew tree gum. **World Journal of Microbiology & Biotecnology,** v.20, p.505-507, 2004.

TRUBIANO, P.C.; LACOURSE, N.L. Emulsion-stabilizing starches. In: RISCH, S.J.; REINECCIUS, G.A. **Flavor encapsulation.** ACS Symposium Series, 370. Washington. DC: ACS, 1988. p.45-54.

UDDIN, M.S.; HAWLADER, M.N.; ZHU, H.J. Microencapsulation of ascorbic acid: effect of process variables on product characteristics. **Journal of Microencapsulation,** v.18, n.2, p.199-209, 2001.

VENDRAMINI, A.L.; TRUGO, L.C. Chemical composition of acerola fruit (*Malpighia punicifolia* L.) at three stages of maturity. **Food Chemistry**, v.71, n.2, p.195-198, 2000.

VENDRAMINI, A.L.; TRUGO, L.C. Phenolic compounds in acerola fruit (*Malpighia punicifolia*, L..) **Journal of Brazilian Chemical Society**, v.15, n.5, p.664-668, 2004.

VIEIRA, M.C.; TEIXEIRA, A.A.; SILVA, C.L.M. Mathematical modeling of thermal degradation of vitamin C in cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) nectar. **Journal of Food Engineering,** v.43, p. 1-7, 2000.

VON ELBE, J.H.; SCHWARTZ, S.J. Colorants. In: FENNEMA, O.R. (Ed.) **Food Chemistry**. 3.ed. New York: Marcel Dekker, 1996. p.651-723.

WANG, C.J.; WANG, J.M.; LIN, W.L.; CHU, C.Y.; CHOU, F.P.; TSENG, T.H. Protective effect of *Hibiscus* anthocyanins against tert-butyl hydroperoxide-induced hepatic toxicity in rats. **Food and Chemical Toxicology,** v.38, n.5, p.411–416, 2000.

YAMASHITA, F.; BENASSI, M.T.; TONZAR, A.C.; MORIYA, S.; FERNANDES, J.G. Produtos de acerola: estudo da estabilidade de vitamina C. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.23, n.1, p.92-94, 2003.

YOSHIMOTO, M.; OKUNO, S.; YOSHINAGA, M.; YAMAKAWA, O.; YAMAGUCHI, M.; YAMADA, J. Antimutagenicity of sweet potato (*Ipomoea batatas*) roots. **Bioscience, Biotechnology and Biochemistry,** v.63, n.3, p.537–541, 1999.

ZAKARIA, M.B.; RAHMAN, Z.A. Rheological properties of cashew gum. **Carbohydrate Polymers,** v.29, n.1, p.25-27, 1996.

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo