



**LENÍZY CRISTINA REIS ROCHA**

**DESENVOLVIMENTO DE MICROPARTÍCULAS  
CONTENDO SUCO DE TOMATE VIA GELIFICAÇÃO  
IÔNICA**

**LAVRAS-MG  
2017**

**LENÍZY CRISTINA REIS ROCHA**

**DESENVOLVIMENTO DE MICROPARTÍCULAS CONTENDO SUCO DE TOMATE  
VIA GELIFICAÇÃO IÔNICA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração Produtos e Nanoprodutos Alimentícios, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Diego Alvarenga Botrel  
Orientador

**LAVRAS-MG  
2017**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Rocha, Lenízy Cristina Reis.

Desenvolvimento de micropartículas contendo suco de tomate  
via gelificação iônica : . / Lenízy Cristina Reis Rocha. - 2017.  
87 p. : il.

Orientador(a): Diego Alvarenga Botrel.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de  
Lavras, 2017.

Bibliografia.

1. Microencapsulação via Gelificação iônica. 2. Carotenoides.  
3. Secagem. I. Alvarenga Botrel, Diego . . II. Título.

**LENÍZY CRISTINA REIS ROCHA**

**DESENVOLVIMENTO DE MICROPARTÍCULAS CONTENDO SUÇO DE TOMATE  
VIA GELIFICAÇÃO IÔNICA**

**DEVELOPMENT OF MICROPARTICLES CONTAINING TOMATO JUICE VIA  
IONIC GELIFICATION**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração Produtos e Nanoprodutos Alimentícios, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 24 de agosto de 2017.

Dra. Regiane Victória de Barros Fernandes Botrel UFLA

Dr. Paulo Sérgio Monteiro UFV

Prof. Dr. Diego Alvarenga Botrel  
Orientador

**LAVRAS-MG  
2017**

*A Deus;*

*Aos meus amados pais, Alenir e Joana;*

*Á minha querida irmã, Renata;*

*Ao meu amor, Vander Júnior.*

*Por estarem sempre ao meu lado me incentivando e apoiando.*

*Com amor*

*Dedico*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre comigo para prosseguir nesta caminhada. Por ser minha rocha e fortaleza, sempre renovando minhas forças.

À Universidade Federal de Lavras, em especial ao programa de Pós-Graduação em Engenharia dos biomateriais, pela contribuição em minha capacitação e formação.

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

Ao meu orientador, Diego, por todos os ensinamentos enriquecedores e orientações.

Aos membros da banca Regiane e Sérgio, pela colaboração, atenção e ensinamentos.

Aos meus pais, Alenir e Joana, minhas bases, pela minha educação para a vida, por sempre me apoiarem e me ensinarem o melhor da vida. Agradeço a compreensão e o apoio em todos os momentos, vocês são meu amor maior e meu exemplo! Meu infinito agradecimento! Amo vocês!

À minha querida irmã, Renata, pelo apoio, amizade, cumplicidade e companheirismo, principalmente nos momentos difíceis.

À Amanda, pela amizade e por sempre alegrar meus dias tornando-os melhores.

Ao meu amor Vander Júnior, pela sua incansável boa vontade em me ajudar, compartilhando meus ideais e incentivando-me a prosseguir. Obrigada por sonhar meus sonhos! Minha eterna gratidão!

À minha vovó Leny e a toda a minha família, pelas orações e por torcerem sempre pelo meu sucesso.

Aos amigos do DCA e UEPAM, pelos momentos alegres.

A todos os funcionários do Departamento de Ciência dos Alimentos e à UEPAM, pela convivência e boa vontade em me auxiliar e ensinar.

Ao laboratório de refrigeração, pelo auxílio e ensinamentos, especialmente à Izabelle, Sérgio e Tales.

Ao Departamento de Química, especialmente às técnicas Regiane e Anelise, pelo auxílio.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural.

A todos os professores que contribuíram com o meu crescimento pessoal e profissional.

Enfim, a todos que contribuíram para a concretização deste trabalho.

**MUITO OBRIGADA!**

## RESUMO GERAL

O tomate apresenta alto valor nutricional além ser uma fruta rica em vitaminas e compostos fenólicos, e de possuir compostos bioativos, como os carotenoides. O carotenoide mais expressivo no tomate é o licopeno, que é caracterizado dentro da classe dos antioxidantes e, assim, apresenta vários benefícios à saúde humana, como a prevenção de cânceres. As características químicas dos carotenoides os tornam suscetíveis a oxidação na presença de luz e temperatura. Assim, a utilização a microencapsulação do suco de tomate seguida da secagem, resulta em partículas mais estáveis o que ocasiona a proteção dos compostos do tomate. O presente trabalho teve como objetivos desenvolver micropartículas de alginato, contendo suco de tomate, por meio da técnica de gelificação iônica. Além disso, maltodextrina e inulina foram utilizadas como materiais carreadores na formulação das microesferas. As micropartículas foram ainda estabilizadas por meio de secagem por liofilização e estufa com circulação de ar. Na primeira etapa, por meio do desenvolvimento das microesferas por gelificação iônica foram verificadas as contribuições dos materiais de parede utilizados na proteção dos compostos bioativos do tomate durante o processo de microencapsulação e armazenamento em diferentes temperaturas. Na presença de maltodextrina e inulina valores maiores de eficiência de encapsulação foram obtidos. A estabilidade do carotenoide licopeno com adição de outros polímeros foi superior em relação à utilização somente do alginato. A estabilidade foi influenciada pelas temperaturas de armazenamento, sendo maior degradação da coloração e do licopeno quando aumentada a temperatura. No desenvolvimento da segunda etapa, foi realizada a estabilização das microesferas produzidas por meio de secagem em estufa com circulação de ar e liofilização em conjunto com a maltodextrina como material carreador, em diferentes concentrações. Verificou-se que o processo de liofilização se mostrou mais eficiente na retenção dos carotenoides. A adição de maltodextrina influenciou de forma significativa as características dos materiais. As microesferas secas por liofilização apresentaram maior retenção da coloração. Além disso, menores teores de absorção de umidade foram obtidos na presença de maltodextrina em todas as concentrações. Dessa forma, a microencapsulação do suco de tomate por gelificação iônica, seguida pela secagem, resulta na proteção de seus compostos ativos, tais como o licopeno. O desenvolvimento de micropartículas contendo suco de tomate apresenta potencial de utilização na formulação de alimentos inovadores e com características funcionais.

**Palavras-chave:** Microencapsulação. Licopeno. Alginato. Inulina. Maltodextrina. Secagem.

## GENERAL ABSTRACT

### GENERAL ABSTRACT

The tomato has high nutritional value besides being a fruit rich in vitamins and phenolic compounds, and possessing bioactive compounds, as the carotenoids. The most expressive carotenoid in tomatoes is lycopene, which is characterized within the class of antioxidants and thus presents several benefits to human health, such as cancer prevention. The chemical characteristics of carotenoids make them susceptible to oxidation in the presence of light and temperature. Thus, microencapsulation of tomato juice followed by drying results in more stable particles and more protection to the tomato compounds. The present work had as objective to develop alginate microparticles, containing tomato juice, through ionic gelation technique. In addition, maltodextrin and inulin were used as carrier materials in the microsphere formulation. The microparticles were further stabilized by freeze-drying and air circulating oven. In the first stage, through the development of the microspheres by ionic gelation, the contributions of the wall materials used to protect tomato bioactive compounds the microencapsulation process and storage at different temperatures were verified. In presence of maltodextrin and inulin, higher values of encapsulation efficiency were obtained. The stability of the carotenoid lycopene in presence of other polymers was superior in relation to the use of only alginate. Stability was influenced by storage temperatures, where higher coloring and lycopene degradation when temperature increased. In the development of the second stage, the stabilization of the microspheres by means of drying in an air circulation oven and freeze-drying together with maltodextrin as carrier material in different concentrations was carried out. It was verified that freeze-drying process was more efficient in the retention of the carotenoids. The addition of maltodextrin significantly influenced the characteristics of the materials. The freeze-dried microspheres presented higher retention of staining. In addition, lower moisture absorption levels were obtained in the presence of maltodextrin at all concentrations. Thus, the microencapsulation of tomato juice by ionic gelation, followed by drying, results in protection of its active compounds, such as lycopene. The development of microparticles containing tomato juice has potential for use in the formulation of innovative foods with functional characteristics.

Keywords: Microencapsulation. Lycopene. Alginate. Inulin. Maltodextrin. Drying.

**Keywords:** Microencapsulation; Lycopene; Alginate; Inulin; Maltodextrin, Drying.



## LISTA DE FIGURAS

### PRIMEIRA PARTE

Figura 1- Estrutura molecular do licopeno.....	16
Figura 2 - Estrutura molecular do $\beta$ -caroteno e do $\alpha$ -caroteno.....	17
Figura 3 - Tipos de micropartículas.....	19
Figura 4 - Diferentes estágios de preparação de cápsulas de alginato pelo método de gelificação iônica externa.....	21
Figura 5 - Estrutura básica (A) e conformação da cadeia (B) do alginato de sódio.....	23
Figura 6 - Modelo 'caixa de ovo' para formação de gel de alginato com íons de cálcio.....	24
Figura 7 - Estufa com circulação de ar sobre as bandejas.....	27
Figura 8 - Estrutura primária da maltodextrina.....	30
Figura 9 - Estrutura molecular Inulina.....	31

### SEGUNDA PARTE

#### ARTIGO 1

Figura 1 - Valores médios e desvios padrão da eficiência de encapsulação obtidos para as diferentes formulações de materiais de parede.....	50
Figura 2 - Micrografias obtidas para microesferas contendo suco de tomate. A1 = Alginato de sódio em solução aquosa, A2= Alginato de sódio, AM1 = Alginato de sódio e maltodextrina em solução aquosa, AM2 = Alginato de sódio e Maltodextrina e AI1 = Alginato de sódio e Inulina em solução aquosa, AI2 = Alginato de sódio e inulina.....	52
Figura 3 - Valores médios e desvios padrão do teor de licopeno nas microesferas submetidas a diferentes temperaturas de estocagem produzidas pela utilização de diferentes materiais de parede, ao longo do tempo.....	55
Figura 4 - Valores médios e desvios padrão do teor de variação da coloração (delta E), cromaticidade (C*) e saturação (h°) nas microesferas submetidas a diferentes temperaturas produzidas pela utilização de diferentes materiais de parede, ao longo do tempo de estocagem.....	58

#### ARTIGO 1

Figura 1- Retenção de carotenoides (% de microesferas) em relação aos diferentes métodos de secagem.....	72
Figura 2- Microesferas secas obtidas pelos diferentes métodos de secagens e concentrações de materiais.....	74
Figura 3- Distribuição do tamanho de partículas das microesferas produzidas nas diferentes secagens.....	79
Figura 4- Curva cinética de ganho de umidade em relação ao tempo (25°C e 75% UR) e e valores de higroscopicidade.....	80

## LISTA DE TABELAS

### SEGUNDA PARTE

#### ARTIGO 1

Tabela 1- Composição das soluções de suco de tomate para obtenção microesferas via gelificação iônica.....	45
Tabela 2 - Médias e desvio padrão da umidade das microesferas.....	49
Tabela 3 - Médias e desvios padrão para o diâmetro médio do tamanho das partículas (d(3,2)) diâmetro de Sauter e (d(4,3)) diâmetro médio de Brouckere.....	54
Tabela 4 - Índice de retenção licopeno nas temperaturas 15°C, 25°C e 35°C, para os tratamentos A (Alginato), AM (Alginato e Maltodextrina) e AI (Alginato e Inulina). ....	56

#### ARTIGO 2

Tabela 1 - Médias e desvio padrão da umidade das microesferas secas. ....	71
Tabela 2 - Parâmetros obtidos da análise de cor em relação aos diferentes métodos de secagens.....	75
Tabela 3 - Médias e desvios padrão para diâmetro médio do tamanho das partículas (D <sub>3,2</sub> ) diâmetro de Sauter (D <sub>4,3</sub> ) diâmetro médio de Brouckere e a homogeneidade descrita pelo span. ....	78

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	15
2.1 Tomate e seus componentes .....	15
2.2 Microencapsulação .....	17
2.2.1 Microencapsulação por gelificação iônica .....	20
2.2.2 Alginato de sódio .....	23
2.3 Estabilização das micropartículas.....	25
2.3.1 Agentes reticulantes .....	25
2.3.2 Processos de secagem.....	26
2.4 Materiais carreadores.....	29
2.4.1 Maltodextrina .....	30
2.4.2 Inulina .....	31
3 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	33
REFERÊNCIAS .....	34
SEGUNDA PARTE - ARTIGOS.....	41
ARTIGO 1 Estabilidade de microesferas contendo suco de tomate microencapsulado por gelificação iônica assistida por <i>spray</i> .....	42
1 INTRODUÇÃO.....	42
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
2.1 Materiais .....	44
2.2 Delineamento experimental.....	44
2.3 Obtenção suco tomate.....	45
2.4 Produção das microesferas .....	45
2.5 Caracterização das microesferas.....	46
2.5.1 Umidade .....	46
2.5.2 Eficiência de encapsulação.....	46
2.5.3 Teor de carotenoides .....	46
2.6 Morfologia e diâmetro das microesferas .....	47
2.7 Estabilidade durante armazenamento .....	48
2.8 Análise de cor .....	48
2.9 Análises estatísticas .....	48
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	49

3.1 Caracterização das microesferas.....	49
3.1.1 Umidade .....	49
3.1.2 Eficiência de encapsulação.....	50
<b>3.2 Morfologia e tamanho das microesferas.....</b>	<b>51</b>
3.3 Estabilidade do licopeno presente nas microesferas.....	54
4 CONCLUSÕES .....	59
REFERÊNCIAS .....	61
ARTIGO 2 Influência de métodos de secagens e teor de agente carreador nas características de microesferas contendo suco de tomate obtidas por gelificação iônica .....	64
1 INTRODUÇÃO.....	64
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	66
2.1 Materiais .....	66
2.2 Delineamento experimental.....	67
2.3 Obtenção microesferas por gelificação iônica.....	67
2.4 Secagem em estufa com circulação de ar .....	67
2.5 Liofilização.....	68
2.6 Caracterização microesferas secas.....	68
2.6.1 Umidade .....	68
2.6.2 Teor de carotenoides .....	68
2.7 Análise de cor .....	69
2.8 Distribuição do tamanho de partícula.....	69
2.9 Higroscopicidade .....	70
2.10 Análises estatísticas .....	70
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	70
3.1 Teor de umidade .....	70
3.2 Teor de carotenoides.....	71
3.3 Análise de coloração.....	73
<b>3.4 Distribuição do tamanho de partícula .....</b>	<b>77</b>
3.5 Higroscopicidade .....	80
4 CONCLUSÃO.....	82
REFERÊNCIAS .....	83

## **PRIMEIRA PARTE**

## 1 INTRODUÇÃO

O tomate (*Solanum lycopersicum*) é uma fruta economicamente importante que apresenta grande consumo na forma *in natura* e processada. É um produto rico em componentes tais como açúcar, vitaminas e carotenoides, sendo também reconhecido como um alimento funcional.

Os carotenoides presentes no tomate não são apenas micronutrientes, são agentes responsáveis por sua coloração. O licopeno destaca-se como principal composto ativo do tomate, o qual é responsável pela coloração vermelha, além de apresentar benefícios à saúde como a prevenção de diversas doenças. O alto teor de licopeno no tomate atrai a atenção dos consumidores, justificando a sua aplicação em diversos produtos alimentícios.

Os carotenoides, por suas características químicas, como a presença de ligações insaturadas é suscetível a oxidação na presença de luz e calor, levando a perdas durante o processamento e armazenamento. Desta forma, precisam ser protegidos desses danos, sendo a microencapsulação de compostos bioativos uma alternativa para aumentar sua estabilidade durante o processamento e aplicação tecnológica.

A microencapsulação tem como principal objetivo proteger os componentes ativos de agentes externos tais como luz, temperatura e oxigênio. Dentre as diversas técnicas de microencapsulação destaca-se o processo de gelificação iônica que é simples e de baixo custo. A gelificação iônica permite obter cápsulas de diferentes formas e tamanhos. Este método resulta na formação instantânea de microesferas que encapsulam e protegem os compostos ativos dentro de uma rede tridimensional oferecendo estabilidade. Após o processo de gelificação iônica, as micropartículas precisam ser estabilizadas e a remoção de água por meio de processos de secagem é uma alternativa viável. A produção de microesferas por *spray* proporciona a formação de gotículas com diâmetro menor, quando em comparação aos métodos convencionais, como a utilização de seringas, por exemplo, Além disso, amplia a possibilidade de produção em escala industrial, tornando-se um diferencial na produção de microesferas por gelificação iônica.

A utilização da técnica de microencapsulação via gelificação iônica e complementação através de processos de estabilização, permite a obtenção de micropartículas com características estáveis. Além disso, a disponibilização de micropartículas estáveis contendo altas concentrações de carotenoides, permite o desenvolvimento de formulações alimentícias inovadoras que possam prover compostos funcionais aos consumidores. A aplicação destas

micropartículas atende a uma gama produtos na indústria de alimentos, seja para uso em produtos com características sólidas ou líquidas.

Com base no exposto, este trabalho teve como objetivos produzir micropartículas por *spray* contendo suco de tomate, microencapsuladas pelo método de gelificação iônica e estabilizadas via secagem em estufa, com circulação de ar e liofilização e; avaliar as características físico-químicas e de estabilidade das micropartículas produzidas.



## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Tomate e seus componentes

O tomate (*Solanum lycopersicum*) é uma fruta que apresenta uma produção expressiva sendo cultivado e consumido em todo o mundo (CONSORTIUM, 2012). Sua utilização ocorre de duas maneiras, como fruta fresca ou processada através de produtos como sumo de tomate, concentrado de tomate, molho de tomate, dentre outros (BELOVIC et al., 2016). O processamento deste vegetal é feito com o intuito de conservar, reduzir perdas dos principais constituintes e estender o seu período de armazenamento (WU et al., 2015).

O tomate é considerado um alimento funcional e é o segundo vegetal mais importante no mundo (AZABOU et al., 2016). A composição nutricional do tomate, em termos de macronutrientes, possui grande quantidade de água (94%), de glicídios (4%) e em menor quantidade, lípidos (0,3%), sendo o ácido linoleico e os ácidos graxos polinsaturados os que se encontram em maior proporção. Embora o tomate não possua um elevado teor de macronutrientes, possui grandes quantidades de vitaminas e sais minerais e é uma excelente fonte de ácido ascórbico e também de potássio (LIEDL et al., 2013).

Por outro lado, o tomate é um fruto rico em compostos bioativos que contribuem para o seu valor nutricional e para a promoção da saúde, visto que possui compostos antioxidantes, como carotenoides (licopeno,  $\alpha$ -caroteno, luteína,  $\beta$ -caroteno), vitaminas (vitamina E e C) e compostos fenólicos (ácido caféico e quercetina), (LUTEROTTI et al., 2015), sendo o licopeno o principal carotenoide presente no tomate (ZU et al., 2014).

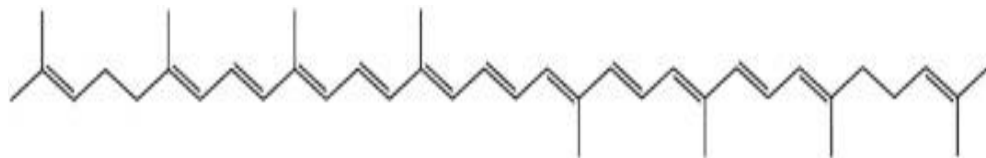
O aumento do consumo de tomate tem sido associado com a diminuição do risco de certos tipos de cânceres, o que é diretamente relacionado com o licopeno (COOPERSTONE; FRANCIS; SCHWARTZ, 2016). O licopeno é um composto funcional importante que está presente principalmente no tomate, e seus produtos e têm recebido grande interesse nos últimos anos, devido a sua função na prevenção de doenças crônicas, como aterosclerose, câncer de pele e câncer de próstata (XUE et al., 2013). Esta associação tem levado a diversas pesquisas relacionadas ao licopeno.

O licopeno fica aprisionado em estruturas complexas no interior do tecido do tomate, por isso, geralmente tem sido liberado a partir das matrizes de tomate após a ingestão dos alimentos. Portanto, a microestrutura do tecido do tomate desempenha um papel importante na determinação da biodisponibilidade de licopeno (SALVIA-TRUJILLO; MCCLEMENTS,

2016). No entanto, existem também outros fatores que influenciam na biodisponibilidade do licopeno em produtos de tomate. O processamento de alimentos, muitas vezes tem um impacto positivo sobre a biodisponibilidade de carotenoides, devido a sua capacidade de alterar a estrutura do tecido do fruto (TIBÄCK et al., 2009).

O licopeno é um carotenoide primário com cadeia aberta insaturada (FIGURA 1), natureza lipofílica e ponto de fusão elevado. É muito sensível em relação ao oxigênio, sendo suscetível à oxidação durante o armazenamento (ZHU et al., 2016). A oxidação e a isomerização são as principais formas de degradação do licopeno. A estabilidade do licopeno é afetada por diferentes fatores, tais como calor, luz, certas reações químicas e outras condições ambientais. A perda total de licopeno pode variar dependendo da temperatura e dos métodos de aquecimento, bem como da presença luz (MONTA et al., 2016).

Figura 1- Estrutura molecular do licopeno.



Fonte: Almanza et al. (2016).

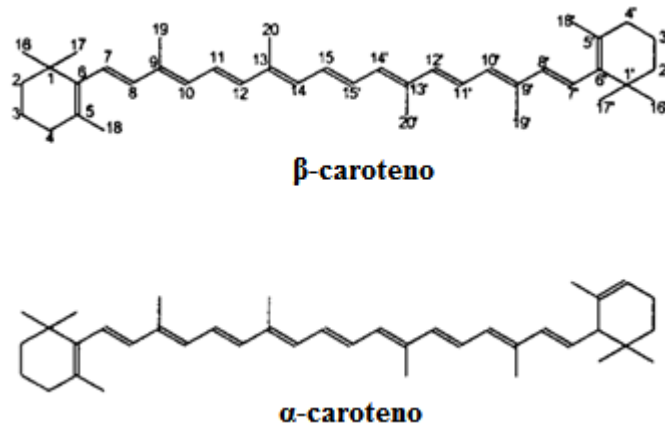
Apesar de sua instabilidade, o licopeno é amplamente usado como um suplemento funcional para alimentos, rações, nutracêuticos e produtos farmacêuticos, e como um aditivo em cosméticos (CHEN; ZHONG, 2015).

Outros carotenoides presentes no tomate são o  $\beta$ -caroteno e o  $\alpha$ -caroteno (FIGURA 2), sendo pigmentos lipossolúveis. Eles não são sintetizados pelo organismo humano e também são frequentemente consumidos na dieta. São considerados os carotenoides mais abundantes nos alimentos em geral, caracterizados como composto de coloração laranja, que podem ser encontrados em muitas frutas e vegetais, incluindo abóboras, mangas, cenouras, tomates, cenouras e espinafres (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

O consumo destes carotenoides é importante para a manutenção da saúde humana e do bem-estar, porque são enzimaticamente convertidos em retinol (vitamina A) no intestino humano, sendo assim, precursores, e constituindo a fonte mais comum e segura de vitamina A (GUL et al., 2015). Além da sua função pró-vitamina A, o  $\beta$ -caroteno tem outras atividades que podem contribuir para a saúde humana, como a capacidade de exibir atividade antioxidante (CHEN et al. 2017).

No entanto, a aplicação destes carotenoides em muitos alimentos funcionais é atualmente limitada, devido a sua fraca dispersabilidade em água, baixa estabilidade química, e às suas estruturas (CHEN; ZHONG, 2015).

Figura 2 - Estrutura molecular do  $\beta$ -caroteno e do  $\alpha$ -caroteno.



Fonte: Rodriguez-Amaya (2001).

Por conseguinte, é benéfico encapsular o licopeno, ou produtos que contenham este carotenoide em teores consideráveis, para uso comercial em formulações alimentícias funcionais. A microencapsulação tem sido amplamente utilizada para aprisionar compostos bioativos em um material de parede, e para conferir proteção contra a oxidação e degradação durante o armazenamento de alimentos que possuem compostos bioativos instáveis (XUE et al., 2013). Com a devida proteção, o licopeno se torna mais estável, podendo ser incorporado de forma mais segura em matrizes alimentares. Além disso, a microencapsulação pode ser usada para controlar a liberação dos componentes funcionais quando ingeridos no corpo (LI et al., 2015), potencialmente tornando-os mais biodisponíveis.

## 2.2 Microencapsulação

A microencapsulação pode ser considerada um processo de aprisionamento de um ingrediente ativo qualquer dentro de um material de revestimento, a fim de ser protegido contra fatores externos, tais como a luz, elevada concentração de oxigênio, calor e umidade, evitando a evaporação de compostos voláteis, mascarando sabores e odores desagradáveis, garantindo uma liberação controlada, além de permitir o desenvolvimento de produtos de alto valor agregado (COMUNIAN; FAVARO-TRINDADE, 2016).

Pode ser considerada uma técnica versátil, que permite sua aplicação em diversas áreas, tais como farmacêutica, alimentícia, agrícola, cosmética, sistemas de fixação de tintas automotivas e fotocopiadoras, dentre outras (LEE; KIM, 2011). Desde o seu primeiro relato na década de 30, e sua aplicação na década de 50, a microencapsulação evoluiu muito, e houve uma grande expansão nas áreas de aplicação, principalmente no segmento da indústria de alimentos (DESAI; PARK, 2005).

Para a indústria de alimentos essa tecnologia tem sido bastante utilizada, uma vez que facilita a aplicação de ingredientes instáveis, além de melhorar o processamento e a textura dos ingredientes devido a uma menor higroscopicidade, aumento da solubilidade e capacidade de dispersão em diferentes tipos de materiais (COMUNIAN; FAVARO-TRINDADE, 2016). Além disso, existe a possibilidade de controle da liberação no local de ação dos compostos de interesse.

Materiais encapsulados são geralmente referidos como material do núcleo, ingrediente ativo, fase interna ou carga. São os compostos considerados sensíveis na presença de alguns fatores. São de interesse para a indústria de alimentos, porém, por suas características de sensibilidade, necessitam de proteção, sendo esta alcançada pela microencapsulação. Já os materiais encapsulantes são denominados como material de parede, fase externa, e são os responsáveis pela proteção dos agentes ativos e formando as micropartículas ou matrizes (KAUSHIK et al., 2015).

Para a escolha da técnica a utilizar, é necessário analisar alguns pontos do processo: o destino de aplicação, o tamanho de partícula desejada, os mecanismos de liberação e as propriedades físico-químicas do material usado como o agente de encapsulação e do núcleo (FAVARO-TRINDADE et al., 2008). Além disso, no caso de um ingrediente alimentar, o custo e a segurança do material de parede, bem como o método, também devem ser considerados na seleção da técnica escolhida (COMUNIAN; FAVARO-TRINDADE, 2016).

Existem diferentes desafios na formulação de compostos alimentares encapsulados. Um deles é a escolha de materiais a serem utilizados no processo de microencapsulação. Existem muitos tipos de polímeros que não podem ser aplicados em produtos alimentícios, o que limita a utilização de vários compostos. Além disso, a economia e as preocupações de comercialização de alimentos devem ser consideradas (COUPLAND; JULIS, 2014). No entanto, mesmo com vários desafios mencionados, a técnica de encapsulação tem sido cada vez mais explorada, obtendo excelentes resultados na obtenção de ingredientes com recurso funcional.

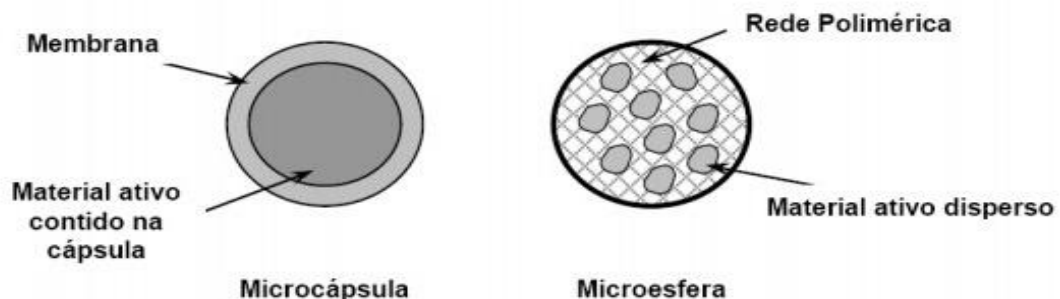
Os produtos finais obtidos por meio da microencapsulação são partículas pequenas (entre alguns micrômetros e alguns milímetros) e que proporcionam uma proteção eficaz do material do núcleo em relação ao ambiente circundante (COMUNIAN et al., 2013). A morfologia típica destas micropartículas pode variar entre a forma simples ou irregular, com um ou mais agentes encapsulantes (com ou sem agregados), mono ou multi-núcleo e da matriz (ESTEVINHO; ROCHA, 2016).

Segundo Marsanasco (2015) e Fávaro-Trindade et al. (2008), existem várias técnicas que têm sido utilizadas ou, pelo menos, estudadas, para microencapsulação de diferentes ingredientes alimentícios, as quais são classificadas em três diferentes métodos:

- a) Métodos físicos: secagem por atomização, aspersão e ventilação / refrigeração / congelamento, leito fluidizado, fluidos supercríticos e revestimento por pulverização, gelificação iônica externa, extrusão com centrífuga;
- b) Métodos químicos: polimerização, inclusão molecular;
- c) Métodos físico-químicos: gelificação iônica interna, coacervação complexa, lipossomas, micelas, emulsões, processo com matrizes lipídicas nanoestruturados, e a evaporação do solvente;

As partículas produzidas por métodos de encapsulação são conhecidas como microcápsulas ou microesferas, representadas na Figura 3. Ambas as estruturas (microcápsulas e microesferas) são muito importantes para aplicações práticas e podem ter utilidades ou funcionalidades semelhantes ou diferentes. A liberação controlada do material ativo, por exemplo, depende da localização do composto dentro das microcápsulas e/ou microesferas (COMUNIAN; FAVARO-TRINDADE, 2016), além de fatores externos e do meio de aplicação.

Figura 3 - Tipos de micropartículas.



Fonte: Pimentel et al. (2007).

As microcápsulas são partículas tipo reservatório, onde o núcleo é cercado por uma parede protetora e podem ter um ou mais núcleos. Lipossomas, coacervação complexa, revestimento por pulverização e de inclusão molecular são exemplos de técnicas de encapsulação que produzem microcápsulas (XIAO, 2014). Microesferas são partículas do tipo matriz, isto é, são estruturas onde o composto bioativo é espalhado por todo o volume da partícula, incluindo na sua superfície, sendo exemplos de técnicas que produzem este tipo de estrutura a gelificação iônica e a secagem por *spray* (SUAVE, 2006).

### **2.2.1 Microencapsulação por gelificação iônica**

A gelificação iônica é uma técnica utilizada para microencapsulação de compostos sensíveis, dada a sua simplicidade e versatilidade (BENAVIDES et al., 2016). É um método físico-químico com base em interações iônicas entre compostos de cargas opostas (SARAVANAN; RAIIO, 2010). A produção de microesferas sem a utilização de solventes orgânicos torna a técnica crescente e promissora, especialmente para microencapsulação de fármacos e compostos ativos termosensíveis de interesse da indústria de alimentos (PATIL et. al, 2010).

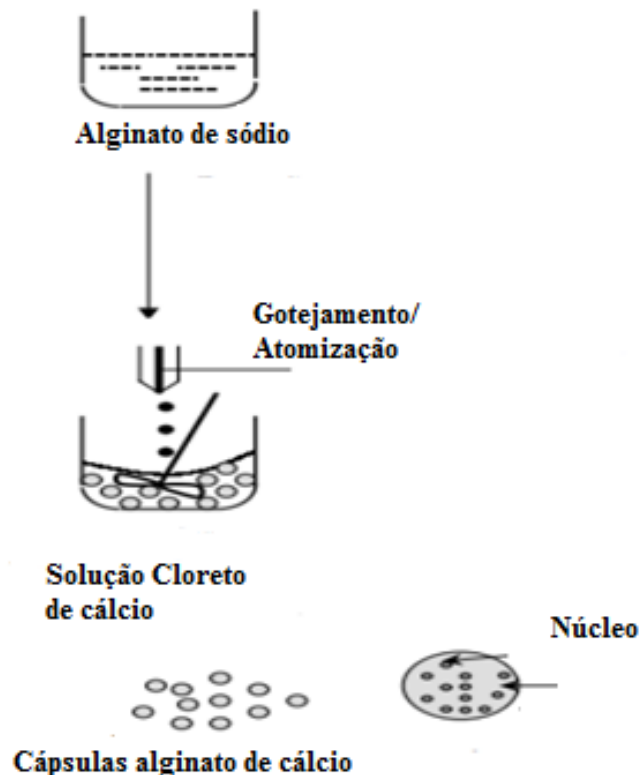
A formação das microesferas por gelificação iônica baseia-se sobre a capacidade de vários polissacarídeos, tais como pectina, alginato de sódio e carragena, em formar gel na presença de íons polivalentes. O processo consiste basicamente no gotejamento ou aspersão de uma solução de polissacarídeo aniônico sobre uma solução catiônica, em concentrações apropriadas (AGUILAR et al., 2015). Com a microencapsulação por gelificação iônica, estruturas tridimensionais são formadas com um elevado teor de água e são responsáveis pela proteção do composto ativo (NAZARENO et al., 2016).

Existem dois tipos de gelificação iônica: a interna e a externa. A gelificação iônica interna produz partículas por meio da adição de sais de cálcio insolúveis em uma solução polimérica contendo material de núcleo, com posterior dispersão desta mistura em uma fase oleosa contendo surfactante. Para que a gelificação ocorra, adiciona-se uma solução ácida para a redução do pH, a fim de liberar os íons cálcio, permitindo sua complexação com os grupos carboxílicos do alginato. Já a gelificação iônica externa é uma técnica onde partículas são produzidas pelo gotejamento de uma solução polimérica, geralmente negativamente carregada, em uma solução catiônica, normalmente contendo cálcio, com a gelificação ocorrendo através difusão de cátions para dentro da solução de hidrocoloide (SCHOUBBEN

et al., 2010). O método de gelificação externa além de simples, não necessita a utilização de solventes orgânicos, apresentando grande potencial para a aplicação nas áreas farmacêuticas, biomédicas e alimentícia (PATIL et al., 2010).

O contato de gotas de uma solução de alginato de sódio na presença dos íons de cálcio, por exemplo, resulta na formação instantânea de estruturas de hidrogéis insolúveis em água, como pode ser visto na Figura 4. O composto ativo fica uniformemente disperso por toda a matriz de proteção (BENAVIDES et al., 2016). A interação de íons multivalentes com grupos carboxílicos das cadeias poliméricas resulta na formação de gel insolúvel, tornando possível obter microesferas de diferentes formas e tamanhos (NAZARENO et al., 2016). Em alguns casos é necessário ainda, uma etapa de estabilização das microesferas que pode ser obtida por retificação, obtida pela formação de ligações cruzadas (*cross-linking*) na matriz, ou ainda por redução do teor de umidade.

Figura 4 - Diferentes estágios de preparação de cápsulas de alginato pelo método de gelificação iônica externa.



Fonte: Adaptado de Holkem, Franco e Ragagnin (2015).

Um dos pontos centrais da utilização da técnica de gelificação iônica é a formação das gotas que serão dispersas na solução contendo os íons polivalentes. Esta etapa é totalmente

responsável pelo tamanho e forma das microcápsulas e, conseqüentemente, irão direcionar a sua aplicação. Partículas de gelificação iônica podem ser preparadas por três sistemas distintos, dependendo do tamanho desejado da partícula, podendo ser produzidas por extrusão, atomização por ar comprimido e por pulverização eletrostática.

No processo de extrusão, a solução, com o material de parede e o material de núcleo, é extrusada em uma solução iônica por meio de uma agulha, com ou sem velocidade controlada, que resulta em gotículas com diâmetros considerados grandes. Recentemente, tem-se utilizado um pulverizador eletrostático para a produção e, neste caso, o princípio básico do equipamento é o uso de uma força eletrostática para puxar gotas de uma agulha para um banho iônico. A formação das gotículas resultante da aspensão através de bicos concêntricos de pulverização promove a formação de um jato de líquido contendo o material de núcleo rodeado pela solução do material de parede, que se move através da quebra do ar formando gotas pequenas que caem na solução iônica, dando forma às microesferas.

A produção das gotículas via aspensão pode ser considerada um diferencial, pois proporciona a possibilidade de se produzir microesferas com características distintas. A realização da gelificação iônica através desse processo apresenta as principais vantagens de obtenção de gotículas com diâmetros inferiores em comparação ao método convencional como a extrusão, além da maior agilidade de processamento para formação das gotículas podendo assim, o método de gelificação iônica ser utilizado em escala em industrial para produção de microesferas ricas em compostos bioativos.

A gelificação iônica apresenta vantagens por não necessitar de temperatura controlada e solventes orgânicos, caracterizando-a como um método brando (PATIL et al., 2010). Apresenta-se como uma excelente técnica para encapsular emulsões e, neste sentido, propicia a encapsulação tanto de compostos hidrofílicos como de hidrofóbicos (GUZEY; MCCLEMENTS, 2007).

Entretanto, apresenta algumas limitações, principalmente pelo método convencional, uma vez que se constitui de uma matriz de gel porosa podendo inviabilizar a proteção desejada ou a liberação controlada do composto encapsulado, onde o diâmetro das microesferas tem influência diretamente. Além disso, estudos relatam que podem existir problemas na transposição da técnica para a escala industrial (BUREY; BHANDARI; HONES, 2012). Esses problemas vêm sendo solucionados com o desenvolvimento e utilização de novos equipamentos.

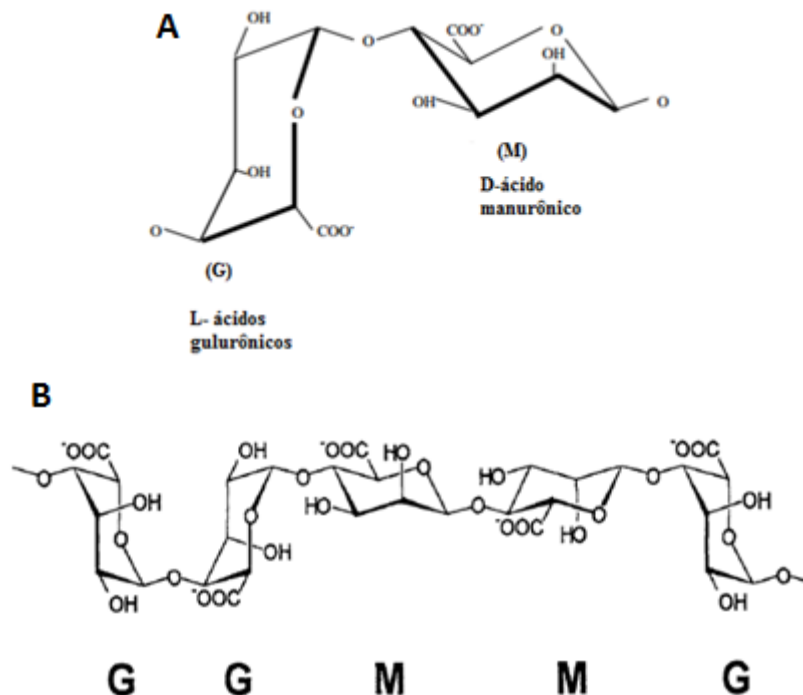


### 2.2.2 Alginato de sódio

O alginato tem sido utilizado no campo farmacêutico e de alimentos, atuando nos processos de microencapsulação (ZIA et al., 2015). O alginato é um polissacarídeo hidrossolúvel de ocorrência natural encontrado em algumas bactérias e nas paredes celulares e intracelulares de algas marrons, principalmente *Laminaria hyperborea*, *Ascophyllum nodosum* e *Macrocystis pyrifera*. Possui cadeias lineares hidrossolúveis, se apresenta na forma de pó, é insípido, inodoro e possui coloração branca pálida ou marrom amarelado (SILVA; ANDRADE, 2012).

Quanto à característica química, os alginatos apresentam quatro locais reativos para contribuição em reações químicas. São polímeros lineares não ramificados, formados por ligações  $\beta$ -(1  $\rightarrow$  4) ligada ao D-ácido manurônico (estrutura M) e por ligações  $\alpha$ -(1  $\rightarrow$  4) ligada ao ácido L-gulurônico (estrutura G) (FIGURA 5) (ZIA et al., 2015). Os alginatos são comercialmente disponíveis como sais de sódio, potássio, ou de amônio, e são produzidos em variedade de tamanhos (BUREY; BHANDARI; HOWES, 2012).

Figura 5 - Estrutura básica (A) e conformação da cadeia (B) do alginato de sódio.

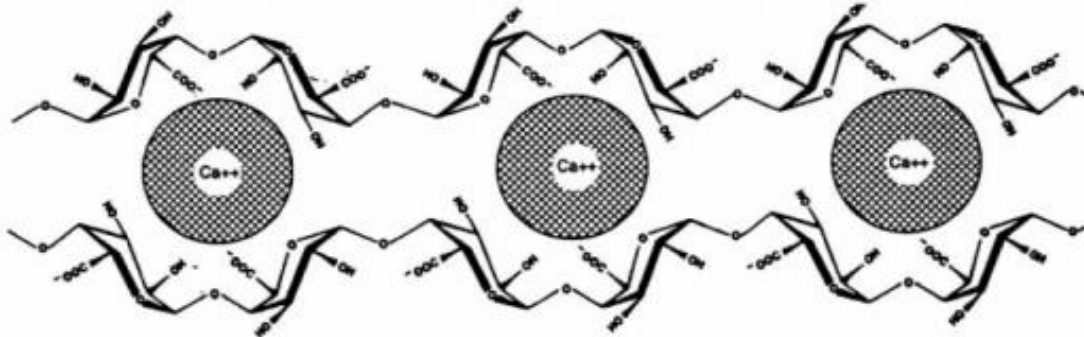


Fonte: Adaptado de Burey, Bhandari e Howes (2012).

A capacidade de gelificação de um polímero está relacionada com a sua composição (COMUNIAN; FAVARO-TRINDADE, 2016). Devido ao alginato de sódio apresentar cargas em sua estrutura, este polímero tem sido utilizado como materiais de parede em técnicas de encapsulação. Além do alginato de sódio apresentar boas propriedades como material de parede, ele ainda tem características semelhantes à pectina, que também pode ser aplicada no método de gelificação iônica.

Em contato com íons metálicos, como o cloreto de cálcio, proporciona uma ligação entre cadeias lineares, onde é formado um gel insolúvel em forma de esfera (SOUZA; ZAMORA; ZAWDZI, 2008). Para formar as micropartículas, a solução de alginato de sódio é gotejada em uma solução contendo cátions multivalentes (geralmente de  $\text{Ca}^{+2}$ , sob a forma de  $\text{CaCl}_2$ ). As gotículas formam esferas de gel instantaneamente e aprisionam o composto de interesse em uma estrutura tridimensional formada após a troca de íons de sódio a partir dos ácidos gulurônico com cátions divalentes. Isso resulta em uma associação de cadeias que constitui o chamado ‘modelo caixa-ovo’, conforme apresentado na (FIGURA 6) (ZIA et al., 2015).

Figura 6 - Modelo ‘caixa de ovo’ para formação de gel de alginato com íons de cálcio.



Fonte: Clarck, Chen e Lin (1987).

O uso do alginato como material encapsulante é muito importante, por ser um polímero natural de relativo baixo custo, de fácil obtenção, biocompatível, atóxico e biodegradável, que não necessita utilização de solventes orgânicos e nem condições rigorosas de temperatura para a formação das partículas (FUJIWARA et al., 2013).

No processo de microencapsulação, o tamanho das micropartículas obtidas com o alginato como material de parede está diretamente relacionado com a concentração e a viscosidade da solução de alginato empregada, observando-se que baixas concentrações favorecem a redução do tamanho das partículas. Entretanto, concentrações reduzidas

diminuem também a resistência mecânica e a estabilidade das micropartículas (SACCHETIN et al., 2010).

## **2.3 Estabilização das micropartículas**

### **2.3.1 Agentes reticulantes**

O polímero alginato de sódio apresenta uma característica importante para a formação praticamente instantânea de hidrogéis (FERNANDES; MOURA; AOVADA, 2017). Quando inseridos em meio contendo íons bi ou trivalentes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ), há uma espontaneidade na formação de hidrogéis devido à forte interação entre alginato-íons reticuladores (ZHOU et al., 2015). Géis normalmente apresentam estrutura de rede, formada pelas interações químicas ou físicas entre cadeias poliméricas (MANSUR; SADAHIRA; SOUZA, 2008). Géis são geralmente produzidos a partir de reações químicas, na presença de agentes reticulantes.

O processo de reticulação consiste na formação de ligações entre as cadeias de polímeros. Normalmente, a formação da estrutura reticulada ocorre a partir da ação de um agente reticulante sobre o polímero em solução. A reticulação possibilita melhorar as propriedades do hidrogel como resistência mecânica, coesão, rigidez, de barreiras a vapores, dentre outras. Além disso, a incorporação de materiais compatíveis à matriz dos hidrogéis pode melhorar as propriedades, principalmente de sorção e desorção dos hidrogéis (TURBIANI; KIECKBUSCH, 2011).

Reticulantes são moléculas de peso molecular muito menor que o peso molecular da cadeia principal entre duas ligações cruzadas consecutivas e normalmente apresentam, no mínimo, dois grupos funcionais reativos que permitam a formação de ponte entre cadeias poliméricas. Os hidrogéis reticulados são cadeias poliméricas interconectadas pelo reticulante conduzindo a uma formação de rede tridimensional. As propriedades dos hidrogéis reticulados dependem, principalmente, da sua densidade de ligações cruzadas, notadamente da concentração do agente reticulante em relação à unidade de repetição do polímero. Exige-se um número crítico de ligações cruzadas por cadeia para permitir a formação da rede (COSTA; MANSUR, 2013).

O glutaraldeído (GA) é um agente reticulante normalmente usado na formação de redes de polipeptídios e proteínas devido à reatividade dos grupos aldeídos, que prontamente

formam bases de Schiff com os grupos amino das proteínas. É também usado como agente reticulante de alguns polissacarídeos, tais como a heparina, o ácido hialurônico e a quitosana. A reticulação da quitosana com GA a torna mais resistente do ponto de vista físico, químico e microbiológico (BEPPU et al., 1999). O processo de reticulação reduz significativamente a solubilidade em água dos hidrogéis.

Reticulantes, como o formaldeído, têm sido largamente utilizados para induzir modificações em proteínas e polissacarídeos, com o intuito de aumentar a resistência dos hidrogéis. Exemplos incluem a reticulação da quitosana via formação de N-metileno-quitosana; reticulação da blenda alginato de sódio e hidroxietilcelulose com glutaraldeído em meio ácido seguido de um segundo processo de reticulação com uréia-formaldeído e ácido sulfúrico; reticulação de colágeno e proteína de semente de algodão; modificações em filmes de gelatina (LIMA; LARISSA; SOLDI, 2017).

Na formação de hidrogéis a transglutaminase também atua como agente reticulante, formando ligações cruzadas no interior das cadeias de gelatina por meio da modificação enzimática, sendo um meio alternativo para melhorar a resistência mecânica da estrutura polimérica, alterando a funcionalidade através da permeabilidade ao vapor de água e diminuição da solubilidade (CARVALHO; GROSSO, 2016). O aumento da força do hidrogel de gelatina submetido à ação da enzima depende da ordem e intensidade com que esta forma as ligações cruzadas. Fatores como temperatura de reação ou incubação são determinantes no grau de reticulação (CARVALHO; GROSSO, 2014).

Os reagentes envolvidos e o grau de reticulação definem as propriedades físico-químicas dos hidrogéis. A estrutura química e o grau de reticulação dos polímeros afetam o inchamento. Comparando hidrogéis com graus de reticulação distintos, observa-se que quanto maior é o grau de reticulação, menor é o inchamento (FERNANDES et al., 2017). E ainda, quanto maior é o grau de reticulação, maior é a quantidade de agente reticulante incorporado ao polímero, permitindo obter quase sempre maior resistência mecânica (HASSAS; PEPPAS, 2012).

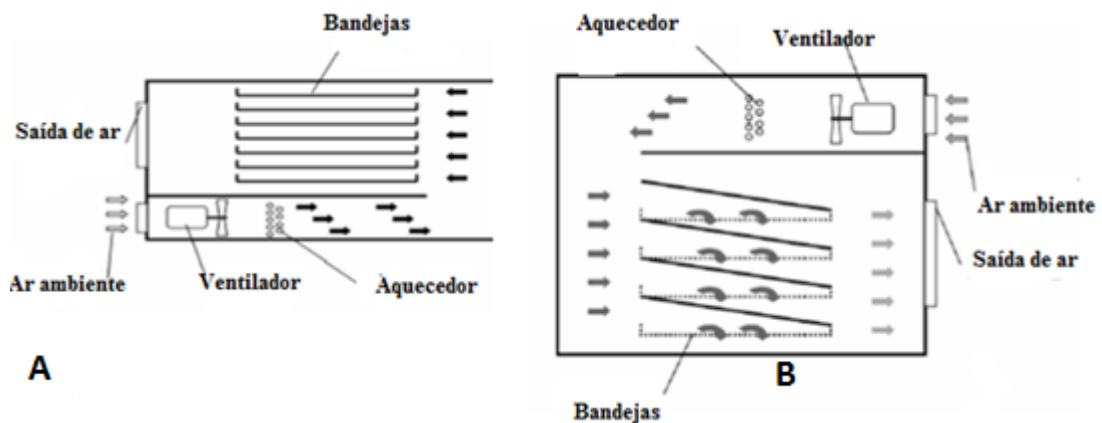
### **2.3.2 Processos de secagem**

A microencapsulação via gelificação iônica apresenta como principal inconveniente a aquisição de microesferas com alto teor de umidade. O alto conteúdo de água em produtos é o principal fator causador de deterioração por microrganismos e alterações por reações

químicas e enzimáticas. A secagem é uma etapa de processamento que tem como finalidade retirar parte da água presente nos alimentos. É definida como um processo simultâneo de transferência de calor e massa (umidade) entre o produto e ar de secagem. A utilização da secagem na complementação do processo de obtenção de micropartículas via gelificação iônica, apresenta como principais vantagens o aumento da vida útil, facilidade no transporte e comercialização, e redução de perdas pós-processamento.

O tipo de secador mais simples é o secador de bandeja, ou estufa de secagem. Consiste de uma câmara de isolamento térmico apropriado e com sistemas de aquecimento e ventilação do ar circulante sobre as bandejas ou através das bandejas (FELLOWS, 2006) (FIGURA 7). Essas bandejas podem ter fundo inteiriço ou telado com a circulação do ar, controlada de modo que o escoamento se faça através das bandejas e dos sólidos nelas contidos (CHAUHAN; KUMAR, 2017). As bandejas contendo o produto se situam no interior de uma estufa, onde ocorre a secagem pela exposição ao ar quente. O ar circula sobre a superfície do produto a uma velocidade relativamente alta para aumentar a eficácia da transmissão de calor e da transferência da massa (FELLOWS, 2006).

Figura 7 - Estufa com circulação de ar sobre as bandejas.



Fonte: Lourenço e Finzer (2013).

A distância entre uma bandeja e outra, a dimensão das bandejas e a quantidade de material a ser colocada, dependem do tipo de produto a ser desidratado. A velocidade do ar aquecido pode variar conforme o seu sentido de movimentação em relação às bandejas. Velocidades mais baixas podem ser empregadas sem prejuízo ao processo de desidratação quando o ar quente atravessa a camada de produto disposta sobre a bandeja (CHAUHAN; KUMAR, 2017). A velocidade de secagem de um produto através de estufas com ventilação forçada depende das características do produto a ser secado e das propriedades

termodinâmicas do escoamento de ar de secagem. Em geral, produtos pequenos apresentam maiores velocidades de secagem do que os produtos maiores (LOURENÇO; FINZER, 2013).

A transferência de calor em estufas ocorre por meio da convecção, através da troca de calor entre um fluido e um sólido. Assim, o ar aquecido por uma fonte de energia, transfere calor para a superfície sólida do produto a ser seco. O gradiente de temperatura entre esta superfície aquecida e o centro do material provoca, então, a troca de calor entre estas duas regiões, agora por condução térmica (LOURENÇO; FINZER, 2013). No processo de secagem o ar sofre um aquecimento com umidade absoluta constante permitindo a redução da umidade relativa do ar de secagem. Quando o ar aquecido atravessa a camada de produto úmido ele sofre um processo de resfriamento e de umidificação a entalpia constante. Neste processo, existe transferência de calor para o produto e a transferência de massa de vapor d'água para o ar (LOURENÇO; FINZER, 2013).

A liofilização é outro processo de secagem comumente utilizado. É considerado um processo de condensação a baixa pressão, de baixa temperatura, amplamente utilizado para remoção de solventes por sublimação (GANGULY et al., 2013). Atualmente a liofilização é amplamente utilizada na indústria farmacêutica e alimentar para a obtenção de produtos secos (MORAIS et al., 2016). Melhores características de estabilidade são observadas em produtos liofilizados (HANSEN et al., 2015).

A liofilização é eficaz para melhorar a estabilidade e permite melhor e mais fácil manuseio do produto final. Em virtude dos processos acontecerem à baixa temperatura, eles apresentam menor risco para produtos termossensíveis. Logo, a liofilização é usada para amostras sensíveis ao calor que não podem ser processadas usando outros processos que envolvem altas temperaturas (GEIDOBLE; WINTER, 2013). Porém, a técnica de liofilização é um método lento e caro, uma vez que o ciclo pode ser longo, o que requer um alto consumo de energia (GANGULY et al., 2013).

O primeiro passo do processo de liofilização é o congelamento, em que as amostras são expostas a uma temperatura suficiente para que elas se tornem sólidas. Pode ser obtido usando nitrogênio líquido, em um congelador separado ou no próprio congelador-secador. As mudanças nas propriedades físicas causadas pela formação de cristais de gelo podem causar a agregação das gotículas nos sistemas emulsionados (ARMANDO; HERRMANN; HÅKANSSON, 2017).

A taxa de congelamento é um parâmetro que deve ser otimizado, uma vez que diferentes taxas resultam na formação de diferentes tipos de cristais de gelo. O congelamento

rápido leva a cristais de gelo pequenos e numerosos, a área superficial desses cristais influenciará nas etapas adicionais de liofilização (INGVARSSON et al., 2011). Além disso, este procedimento pode eliminar a camada formada na superfície superior do liofilizado que dificulta a transferência de vapor de água durante o passo de secagem primária (CHEN et al., 2010).

Após o congelamento das amostras, o ciclo de liofilização passa para o próximo passo, a secagem primária. Este passo permite a sublimação do gelo, impulsionado por baixas pressões e temperatura (MORAIS et al., 2016). A pressão desempenha um papel importante durante esta fase, uma vez que é a força motriz para o transporte do vapor de água. Portanto, a pressão da câmara inferior leva a uma sublimação de gelo mais rápida (INGVARSSON et al., 2011). Durante a secagem secundária, a água residual é removida por desorção da fase de soluto. O objetivo deste passo é reduzir o teor de umidade para um nível ótimo de estabilidade, já que mesmo após a sublimação durante a secagem primária, o produto ainda contém 10-35% de água ligada (GANGULY et al., 2013).

Um alimento liofilizado aceitável deve possuir as mesmas propriedades físicas e químicas que a matéria inicial antes de ser submetido ao processo como umidade aceitável e estabilidade em longo prazo. Para conseguir isso, é importante analisar todos os parâmetros que possam influenciar cuidadosamente o produto final congelado (ALVES et al., 2010). O processo de liofilização é afetado por muitos parâmetros relacionados ao produto, ao recipiente, ao equipamento e ao processo. A natureza e a forma do recipiente em que as amostras são colocadas, também influenciam as condições do processo. São desejados e preferidos recipientes com uma grande área de superfície de contato e baixa espessura para obter a sublimação máxima (MORAIS et al., 2016). Finalmente, diferentes modelos de liofilizador produzem diferentes qualidades de produtos secos, pois alguns equipamentos não podem controlar os parâmetros para cada passo e alguns não podem congelar-secar amostras contendo solventes orgânicos (PEDROZA-ISLAS; CALDER, 2017).

## **2.4 Materiais carreadores**

A utilização de agentes carreadores apresenta como principal objetivo a proteção das partículas durante as secagens, onde ajuda a preservar os compostos sensíveis juntamente com os materiais de parede, além de evitar perdas durante o processo de secagem, como aderência das partículas entre si ou até mesmo nos equipamentos. Pode promover um melhor manuseio

do produto final obtido, conferindo maior proteção contra a adsorção de umidade do ambiente e tornando-o menos higroscópico. A composição do agente carreador é o principal determinante das propriedades funcionais da micropartículas e de como ela pode ser usada para melhorar o desempenho de um ingrediente em particular (GHARSALLAOUI et al., 2007).

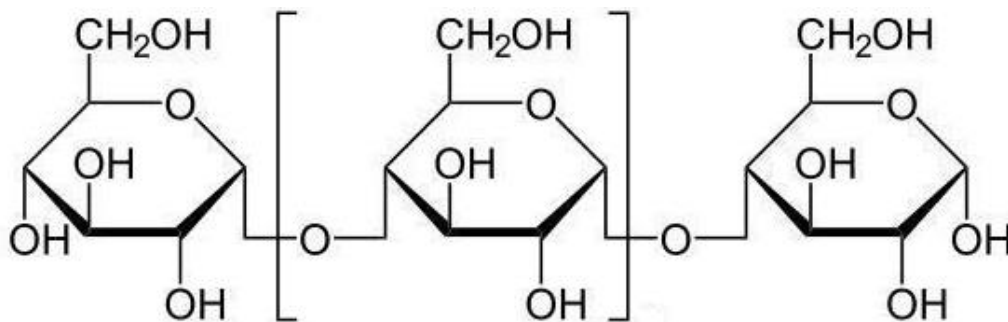
Os carreadores também são utilizados para proteção contra os efeitos ambientais (oxigênio, luz, umidade etc.), facilitando assim, sua manipulação e aceitabilidade em geral (GARG et al., 2006). Geralmente são usados polímeros, que podem ser naturais ou sintéticos (AZEREDO, 2005). Existem hidrocolóides industrialmente importantes para uso na produção de partículas com maior estabilidade, como exemplo, maltodextrinas e inulina (BUREY et al., 2012).

#### 2.4.1 Maltodextrina

A maltodextrina é um polímero baseado em sacarídeo contendo D unidades ligadas por ligações glicosídicas de glicose  $\alpha$ -1, 4 ou  $\alpha$ -1, 6 (FIGURA 8), é produzida pela hidrólise enzimática ou ácida parcial do amido (QIU et al., 2017). Geralmente, apresenta uma elevada solubilidade em água, baixa viscosidade e de baixo custo (LACERDA et al., 2016), sendo caracterizada como um pó de coloração branca e inodoro, sendo denominado um carboidrato.

As estruturas são classificadas de acordo com o grau de hidrólise denominada de dextrose equivalente (DE) onde são consideradas maltodextrinas estruturas com dextrose equivalente menor que 20 (MAHDAVI et al., 2016).

Figura 8 - Estrutura primária da maltodextrina.



Fonte: Gupta et al. (2015).



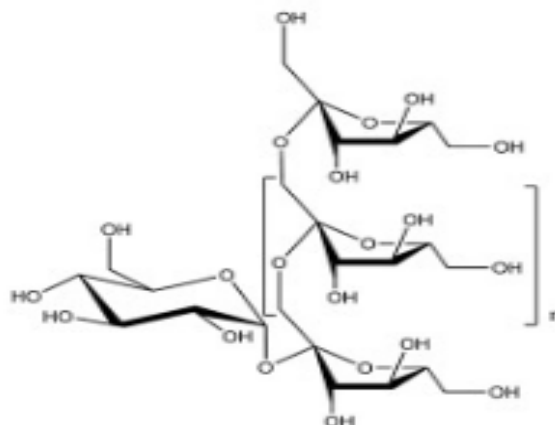
As maltodextrinas de diferentes valores de DE são geralmente utilizadas como material de parede oferecendo vantagens como agente encapsulante tais como custo relativamente baixo, de aroma e sabor neutro, de baixa viscosidade, concentrações altas de sólidos e uma boa proteção contra a oxidação. No entanto, um fator limitante deste material é sua baixa capacidade de emulsificante (CARNEIRO et al., 2013). Este material tem a capacidade de formar uma cobertura para os agentes de núcleo, que encapsulam aromas, sabores e compostos bioativos minimizando a exposição ao oxigênio.

#### 2.4.2 Inulina

A inulina é um carboidrato considerado prebiótico, é extraído geralmente da raiz de chicória, mas pode ser obtido através de outras fontes como a alcachofra, aspargo, alho e cebola (KEVEN et al., 2016). Denominada como fibra dietética por apresentar cadeias longas sendo útil para aplicação nas indústrias alimentícias e farmacêuticas (MENSINK et al., 2015).

É classificada como oligossacarídeo ou polissacarídeo e pertencente ao grupo de carboidratos dos frutanos. É composta estruturalmente de subgrupos p-D-frutosil ligados por ligações glicosídicas entre si por (2→1) e a molécula normalmente termina com um (1↔2) ligados ao grupo  $\alpha$ -D-glicosil (FIGURA 9). O comprimento das cadeias de frutose varia de 2 a 60 monômeros. Inulinas contendo no máximo 10 unidades de frutose são também referidas como a oligofrutose (MARA; ALVAREZ-SABATEL, 2015).

Figura 9 - Estrutura molecular Inulina.



Fonte: Mensink et al. (2015).

O uso de inulina depende do seu grau de polimerização (DP), tempo de colheita, tempo/temperatura de armazenamento e as condições de crescimento (MARA; ALVAREZ-SABATEL, 2015). Conseqüentemente, o grau de polimerização da inulina determina as características físico-químicas, como morfologia, solubilidade, reologia, características térmicas e propriedades físicas, a estabilidade química (MENSINK et al., 2015).

Dentre os exemplos de aplicações é utilizada como adoçante de baixo teor calórico, como substância que proporciona uma dispersão sólida para aumentar a velocidade de dissolução, como um agente para formar gel e para aumentar a viscosidade de soluções e como fibra não digerível (KEVEN et al., 2016). Inulina apresenta também a capacidade de alterar a composição da flora intestinal após um período de alimentação curta com base em resultados de estudos *in vitro* e em seres humanos (MENSINK et al., 2015).

### 3 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A tecnologia de microencapsulação de compostos ativos oferece à indústria, a oportunidade de enriquecimentos dos alimentos e desenvolvimento de novas linhas produtos com a manutenção ou enriquecimento das propriedades funcionais desejadas. As microcápsulas estabilizadas obtidas nas técnicas de microencapsulação apresentam como vantagem, facilidade de armazenamento e transporte, maior proteção contra fatores externos e conseqüentemente, maiores estabilidade.

As técnicas de gelificação iônica e as técnicas de estabilização por meio de secagem em estufa com circulação de ar e a liofilização, já são conhecidas quando se refere à microencapsulação de compostos ativos como o licopeno, contudo, estudos utilizando a complementação destas tecnologias para a obtenção de microcápsulas com características mais estáveis ainda são escassos.

Por isso, é importante o conhecimento e a avaliação das características químicas, físicas e físico-químicas das micropartículas obtidas por meio da complementação das técnicas de gelificação iônica e as técnicas de estabilização por secagem em estufa com circulação de ar e liofilização, determinando propriedades que têm grande importância, como estabilidade, eficiência de encapsulação e capacidade de retenção.

## REFERÊNCIAS

- AGUILAR, K. C.; TELLO, F.; BIERHALZ, A. C. K.; ROMO, M.A. G. G.; FLORES, H. E. M.; GROSSO, C. R. F. Protein adsorption onto alginate-pectin microparticles and films produced by ionic gelation. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 154, p. 17–24, 2015.
- ALMANZA, H.A.; MONTANEZ, J.; MARTÍNEZ, A.A.J.; ESQUIVEL, J.C.C.; AGUILAR, C. Trends in Food Science & Technology Lycopene : Progress in microbial production. **Food Science e Techonology**, Cambridge, v. 56, p. 142–148, 2016.
- ALVES, C.C.O.; RESENDE, J.V.; PRADO, M.R.T.; CRUVINEL, R. S. R. LWT - Food Science and Technology The effects of added sugars and alcohols on the induction of crystallization and the stability of the freeze-dried peki (*Caryocar brasiliense Camb*) fruit pulps. **LWT - Food Science and Technology**, Oxford, v. 43, p. 934–941, 2010.
- ARMANDO, G. H.; HERRMANN, A. M.; HÅKANSSON, S. Isothermal microcalorimetry for rapid viability assessment of freeze-dried *Lactobacillus reuteri*. **Process Biochemistry**, London, v. 55, p. 49–54, 2017.
- AZABOU, S.; ABID, Y.; JRIDI, M.; KHEMAKHEM, I.; BOUAZIZ, M.; ATTIA, H.; Storage stability of traditional tunisian butter enriched with antioxidant extract from tomato processing by-products. **Food Chemistry**, Barking, v. 233, p. 476-482, 2017.
- AZEREDO, C. H. M. Encapsulação: aplicação à tecnologia de alimentos. **Embrapa agroindústria tropical**, Araraquara, v. 16, n. 1, p. 89–97, 2005.
- BELOVIC, M.; I. PAFIC-LIJAKOVIC; A. TORBICA; MASTILOVIC; I. PECINAR. Food Hydrocolloids The influence of concentration and temperature on the viscoelastic properties of tomato pomace dispersions Miona Belovi. **Food Hydrocolloids**, Boca Raton, v. 61, p. 617–624, 2016.
- BENAVIDES, S.; CORTÉS, P.; PARADA, J.; FRANCO, W. Development of alginate microspheres containing thyme essential oil using ionic gelation. **Food Chemistry**, Barking, v. 204, p. 77–83, 2016.
- BEPPU, M. M.; ARRUDA, E. J.; SANTANA, C. C. Síntese e caracterização de estruturas densas e porosas de quitosana. **Polímeros**, 1999.
- BUREY, P.; BHANDARI B.R.; HOWES T. Hydrocolloid Gel Particles :Formation, Characterization. **Food Science and Nutrition**, Boca Raton, p. 37–41, 2012.
- CARNEIRO, H.C.F.; TONON, R.V.; GROSSO, C. R. F.; HUBINGER, M. D. Encapsulation efficiency and oxidative stability of flaxseed oil microencapsulated by spray drying using different combinations of wall materials. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 115, n. 4, p. 443–451, 2013.
- CARVALHO, R. A.; GROSSO, C. R. F. Characterization of gelatin based films modified with transglutaminase, glyoxal and formaldehyde. **Food Hydrocolloids**, Cambridge, v. 18, n. 5, p. 717- 726, 2014.

CARVALHO, R. A.; GROSSO, C. R. F. Efeito do tratamento térmico e enzimático nas propriedades de filmes de gelatina. **Ciência Tecnologia Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 3, p. 495- 501, 2016.

CHAUHAN, P. S.; KUMAR, A. A review on thermal models for greenhouse dryers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Misore, v. 75, n. February 2016, p. 548–558, 2017.

CHEN, C.; CLADCK, L.; JULUS, F, L. An overview of liposome lyophilization and its future potential. **Journal of Controlled Release**, Misore, v. 142, n. 3, p. 299–311, 2010.

CHEN, H.; ZHONG, Q. Thermal and UV stability of  $\beta$  -carotene dissolved in peppermint oil microemulsified by sunflower lecithin and Tween 20 blend. **Food Chemistry**, Barking, v. 174, p. 630–636, 2015.

CHEN, J.; LI, F.; LI, Z.; MCCLEMENTS, D. J.; XIAO, H. Encapsulation of carotenoids in emulsion-based delivery systems: Enhancement of  $\beta$ -carotene water-dispersibility and chemical stability. **Food Hydrocolloids**, Cambridge, v. 69, p. 49-55, 2017.

CLARK, A, H.; CHEN, M.A.; LIN, C. W. Scrutural and mechanical propriets of biopolymers gels. **International Journal of Food Science and Tchonology**, Misore v. 76, n. 3, p. 57–192, 1987.

COMUNIAN, T. A.; FAVARO-TRINDADE, C. S. Food Hydrocolloids Microencapsulation using biopolymers as an alternative to produce food enhanced with phytosterols and omega-3 fatty acids : A review. **Food Hydrocolloids**, Cambridge, v. 61, p. 442–457, 2016.

COMUNIAN T.A. C, THOMAZINI M., ALVES A.J.G., MATOS JUNIOR F.E. DE, BALIEIRO J.C.C., F.-T. C. S. Microencapsulation of ascorbic acid by complex coacervation: Protection and controlled release. **Food Research International**, Misore, v. 53, p. 373–379, 2013.

CONSORTIUM, G. The tomato genome sequence provides insights into fleshy fruit evolution. **Nature**, Heidelberg, v. 485, p. 635–641, 2012.

COOPERSTONE, J. L.; FRANCIS, D. M.; SCHWARTZ, S. J. Thermal processing differentially affects lycopene and other carotenoids in cis -lycopene containing , tangerine tomatoes. **Food Chemistry**, Barking, v. 210, p. 466–472, 2016.

COUPLAND, J.N.; JULIS. E. H. Physical approaches to masking bitter taste: Lessons from Food and Pharmaceuticals. **Pharmaceutical Research**, Banagalore, v. 31, p. 2921–2939, 2014.

COSTA, S. JR. E.; MANSUR, H. S. Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli (álcool vinílico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 6, 1460-1466, 2013.

DESAI, K. G. H.; JIN PARK, H. Recent Developments in Microencapsulation of Food Ingredients. **Drying Technology**, New York, v. 23, n. 7, p. 1361–1394, 2005.

ESTEVINHO, B. N.; ROCHA, F. Trends in Food Science & Technology Microencapsulation of vitamin A : A review. **Food Science and Technology**, Oxford, v. 51, p. 76–87, 2016.

FÁVARO-TRINDADE, C. S.; PINHO, S.C.; ROCHA, G.A. Revisão: microencapsulação de ingredientes alimentícios. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas v. 11, p. 103–112, 2008.

FELLOWS, P. J. **Tecnologia do processamento de alimentos: princípios e prática. 2.ed. 2. ed.** Porto Alegre: [s.n.]. 2006.

FERNANDES, R. S.; MOURA, M. R.; AOUADA, F. A. Optimization of synthesis of intercalated nanocomposite hidrogels for future application in the medical area. **Química Nova**, São Paulo, v. 40, n. 1, p. 60-67, 2017.

FUJIWARA, G. M.; CAMPOS, R.; COSTA, C. K.; DIAS, J. F. G.; MIGUEL, O. G. .; GANGULY , M. A.; ALEXEENKO, A. A.; SCHULTZ, S. G.; KIM, S. G. Freeze-drying simulation framework coupling product attributes and equipment capability: Toward accelerating process by equipment modifications. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, Heidelberg, v. 85, n. 2, p. 223–235, 2013.

GARG, M.L.; WOOD, L.G.; SINGH, H.; MUCH, P. J. Means of delivering recommended levels of long chain n-3 polyunsaturated fatty acids in human diets. **Journal of Food Science**, Nova York, v. 71, n. 5, p. 66–71, 2006.

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

GEIDOBLE, R.; WINTER, G. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics Controlled ice nucleation in the field of freeze-drying : Fundamentals and technology review. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, Heidelberg, v. 85, n. 2, p. 214–222, 2013.

GUL, K.; TAK, A.; SINGH, A.K. ; SINGH, B. P.; YOUSUF, A.; WANI, A. Chemistry, encapsulation, and health benefits of  $\beta$ -carotene - a review. **Cogent Food & Agriculture**, Misore, v.81, n.1, p. 1018-1026, 2015.

GUPTA, C.; ZIA, K. M.; KHALID, M. Z.;ZIA, F. Z.; MOHMMAD, R.S.; SAIMA, A. M.; NADEE, M. Food Hydrocolloids Iron microencapsulation with blend of gum arabic , maltodextrin and modi fi ed starch using modi fi ed solvent evaporation method e Milk forti fi cation. **Food Hydrocolloids**, Cambridge, v. 43, p. 622–628, 2015.

GUZEY, D.; MCCLEMENTS, D. J. Formation , stability and properties of multilayer emulsions for application in the food industry. **Nature**, Heidelberg, v. 130, n. 2006, p. 227–248, 2007.

HANSEN, L.; JULIS. J.; YAN, K. L.; KIN, K. Freeze-drying of live virus vaccines : A review. **Vaccine**, Britany, v. 33, n. 42, p. 5507–5519, 2015.

- HOLKEM, A. T.; FRANCO, C.; RAGAGNIN, C. Emulsificação / gelificação iônica interna : Alternativa para microencapsulação de compostos bioativos Emulsification / internal ionic gelation : Alternative for microencapsulation bioactive compounds. **Ciencia e natura**, Santa Maria, v. 37, p. 116–124, 2015.
- INGVARSSON, P. T.; YANG, M.; NIELSEN, H. M.; RANTANEN, J.; FORGED, C. Stabilization of liposomes during drying. **Drug delivery engineering for drug therapy**, Oxford university, v. 67, p. 375–388, 2011.
- KAUSHIK, P.; DOWLING, K. B.; KIM, B.; COLIN, J.; BENU A.; ADHIKARI, G.H. Microencapsulation of omega-3 fatty acids : A review of microencapsulation and characterization methods. **Journal of Functional Foods**, v. 19, p. 868–881, 2015.
- KEVEN, E.; ZABOT, G. L.; BARGAS, M. A.; MEIRELES, M. A. A. Microencapsulation of lipophilic bioactive compounds using prebiotic carbohydrates : Effect of the degree of inulin polymerization. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 152, p. 775–783, 2016.
- KUCK, L. S.; PELAYO, C.; NOREÑA, Z. Microencapsulation of grape ( *Vitis labrusca* var . Bordo ) skin phenolic extract using gum Arabic , polydextrose , and partially hydrolyzed guar gum as encapsulating agents. **Food Chemistry**, Barking, v. 194, p. 569–576, 2016.
- LACERDA, E.C.Q.; CALADO, V.M.A.; MONTEIRO, M.; FINOTELLI, P.V.; TORRES, A.G. Starch , inulin and maltodextrin as encapsulating agents affect the quality and stability of jussara pulp microparticles. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam v. 151, p. 500–510, 2016.
- LEE, E.; KIM, B. Smart delivery system for cosmetic ingredients using pHsensitive polymer hydrogel particles. **Korean Journal of Chemical Engineering**, Coreia, v. 28, n. 6, p. 1347–1350, 2011.
- LI, C.; LIU, L.; PAREDA, F.G.; GOHSH, G.F. Encapsulation of tomato oleoresin using soy protein isolate-gum aracia conjugates as emulsi fi er and coating materials. **Food Hydrocolloids**, Cambridge, v. 45, p. 301–308, 2015.
- LIEDL, B. E., LABATE, J., STOMMEL, J. R., SLADE, A. & KOLE, C. Genetics, genomics and breeding of tomato. In Caicedo, A and Peralta, I. Charp. 1, Economic and Nutricional Importance of tomato. **CRC Press**. New York, p. 1–3, 2013.
- LIMA, A. M. F.; ANDREANI, L.; SOLDI, V. Influência da adição de plastificante e do processo de reticulação na morfologia, absorção de água e propriedades mecânicas de filmes de alginato de sódio. **Quimica Nova**, São Paulo, v.30, n.4, p. 832-837, 2017
- LOURENÇO, G., FINZER, R. D. Partial drying of cherry tomatoes in a vibrated tray dryer with recycle. **Food Techonology**, Campinas, v. 16, n. 4, p. 334–345, 2013.
- LUTEROTTI, S., BICANIC, D., MARKOVI, K & FRANKO, M. “Carotenes in processed tomato after thermal treatment”. **Food Control**, v. 48. p. 67–74, 2015.

MAHDAVI, S. A.; JAFARI, S. M.; ASSAPDOOR, E.; DEHNAD, D. Microencapsulation optimization of natural anthocyanins with maltodextrin , gum Arabic and gelatin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 85, p. 379–385, 2016.

MANSUR, H. S., SADAHIRA, C. M., SOUZA, A. N. FTIR spectroscopy characterization of poly ( vinyl alcohol ) hydrogel with diferent hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde, v. 28, p. 539-548, 2008.

MARA, D.; ALVAREZ-SABATEL, S. Food Hydrocolloids Impact of high pressure homogenisation ( HPH ) on inulin gelling properties , stability and development during storage. **Food Techonology**, Campinas, v. 44, p. 333–344, 2015.

MARSANASCO, M.; PIOTRKOWSKI, B.; CALABRÓ, V.; ALONSO, S.V.; Bioactive constituents in liposomes incorporated in Orange juice as new functional food: Thermal stability, rheological and organoleptic properties. **Journal of Food Science and Technology**, Misore, v. 52, n. 7828–7838, 2015.

MEISTER, E. V. A.; GIESELER, H. Freeze-Dry Microscopy of Protein / Sugar Mixtures : Drying Behavior , Interpretation of Collapse Temperatures and a Comparison to Corresponding Glass Transition Data. **Journal of the American Pharmaceutical Association**, Nova York, v. 98, n. 9, p. 3072–3087, 2009.

MENSINK, M. A.; FRIJLINK, H. W.; VOORT, K. V.D; KEES, V.D.; HINRICHS, W.L.J Inulin , a flexible oligosaccharide I: Review of its physicochemical characteristics. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 130, p. 405–419, 2015.

MONTA, J.; GUILLERMO, C. E.; JUAN, C; AGUILAR, J.; ALEJAMDRO, H.J. Lycopene : Progress in microbial production. **Trends in Food Science and Technology**, Cambridge, v. 56, p. 142–148, 2016.

MORAIS, R. A.; ALENCAR, N. H.; XAVIER, F.J.; RODRIGUES, C. O. R.; BARRATT, G.F.;HATEM; S.; ABDELHAMID, E. E. Freeze-drying of emulsi fi ed systems : A review. **International Journal of Pharmaceutics**, Colorado, v. 503, p. 102–114, 2016.

NAZARENO, L.; MONTA. C;. OLIVEIRA. J.; GOESH. C.; LOURDES. I. C.; OLIVERA. M. . Encapsulating betalains from *Opuntia ficus-indica* fruits by ionic gelation : Pigment chemical stability during storage of beads. **Food Chemistry**, Barking, v. 202, p. 373–382, 2016.

PATIL, J.S.; KAMALAPUR, M.V.; MARAPUR, S.C.; KADAM, D. V. Iontropic gelation and polyelectrolyte complexation: The novel techniques to design hydrogel particulate sustained, modulated drug delivery system: A review. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, Cincinatti, v. 5, n. 1, p. 241–248, 2010.

PEDROZA-ISLAS, R.; CALDER, M. Food Hydrocolloids Comparative study of the microencapsulation by complex coacervation of nisin in combination with an avocado antioxidant extract. **Food Hydrocolloids**, Cambridge, v. 62, p. 49–57, 2017.



PIMENTEL, L. F.; A. T.J. JÚNIOR; V. F. MOSQUEIRA; N.S.S. MAGALHÃES. Nanotecnologia farmacêutica aplicada ao tratamento da malária. **Revista Brasileira Ciência e Farmácia**. São Paulo, v. 43, p. 25. 2007.

QIU, C.; Y. QIN; S. JIANG; C. LIU; L. XIONG; Q. SUN. Preparation of active polysaccharide-loaded maltodextrin nanoparticles and their stability as a function of ionic strength and pH. **LWT - Food Science and Technology**, Oxford, v. 76, p. 164–171, 2017.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A guide to carotenoid analysis in foods**. Washington, DC: ILSI press, 2001.

SACCHETIN, P. S. C.; MORAES, A. M.; LEAL, C. A. G.; FIGUEIREDO, H. C. P. Produção de micropartículas de alginato contendo *Flavobacterium columnare* inativada pelo método de emulsão para vacinação de peixes por via oral. **Química Nova**, São Paulo, p. 263–268, 2010.

SCHOUBBEN, A.; BLASI, P.; GIOVAGNOLI, S.; ROSSI, C.; RICCI, M. Development of a scalable procedure for fine calcium alginate particle preparation. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 1, p. 363-369, 2010.

SALVIA-TRUJILLO, L.; MCCLEMENTS, D. J. Enhancement of lycopene bioaccessibility from tomato juice using excipient emulsions: Influence of lipid droplet size. **Food Chemistry**, Barking, v. 210, p. 295–304, 2016.

SARAVANAN, M.; RAO, K. P. Pectin-gelatin and alginate-gelatin complex coacervation for controlled drug delivery: Influence of anionic polysaccharides and drugs being encapsulated on physicochemical properties of microcapsules. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 80, n. 3, p. 808–816, 2010.

SILVA, I.P., ANDRADE, C.J., N. E. Encapsulação de óleo de buriti para produção de alimentos funcionais \*. **Revista citino**, Joinville, v. 2, n. 3, p. 18–27, 2012.

SOUZA, K. V. DE; ZAMORA, P. P.; ZAWADZKI, S. F. Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos fenton. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, p. 1145–1149, 2008.

SUAVE, E.C.; DALLAGNOL, A.P.T.; PEZZIN, D.A.K.; SILVA, M.M. MEIER, V. S. Microencapsulation: Innovation in Different areas. **Health and Environmental Journal**, Malásia, V.78, p. 12–20, 2006.

TIBÄCK, E. A.; SVELANDER, C. A.; COLLE, I.J.P.; ANIIKA, A.I.; ALMINGER, M.A.G.; HENDRICKX, M.E.G.. Mechanical and thermal pretreatments of crushed tomatoes: Effects on consistency and in vitro accessibility of lycopene. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 74, n. 7, 2009.

TURBIANI, F. R. B.; KIECKBUSCH, T. E. Propriedades mecânicas e de barreira de filmes de alginato de sódio reticulados com benzoato de cálcio e/ou cloreto de cálcio. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 14, n. 2, p. 82-90, 2011.

WU, H.; XUE N.; HOU, CL.; FENG, J.; ZHANG, X.. Microcapsule preparation of allyl isothiocyanate and its application on mature green tomato preservation. **Food Chemistry**, Barking, v. 175, p. 344–349, 2015.

XIAO Z., LIU W., ZHU G., ZHOU R., N. Y. A review of the preparation and application of flavour and essential oils microcapsules based on complex coacervation technology. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Oxford, v. 94, p. 1482–1494, 2014.

XUE, F.; CHEN, L.; YANLONG, L.; ZHU, X.; SIYI, P., WANG, LUFENG. Encapsulation of tomato oleoresin with zein prepared from corn gluten meal. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 119, n. 3, p. 439–445, 2013.

ZIA, K. M.; ZIA, F; ZUBER, M.; REHMAN, S.; AHMAD, M.N. Alginate based polyurethanes: A review of recent advances and perspective. **International Journal of Biological Macromolecules**, Colorado, v. 79, p. 377–387, 2015.

ZHOU, X. R.; RIEDIGER, X. Z.; ROC, W. Y.; YAN, D.; ÁVILA, M. R.; HHUI. Y. T.; FLRES. J. L.; THOMAZ. W. T.; LIU, L. Arabidopsis OR proteins are the major posttranscriptional regulators of phytoene synthase in controlling carotenoid biosynthesis. **PNAS**, v. 112, n. 11, p. 1–6, 2015.

ZHU, C. H.; GERTZ, E.R.; CAI. Y.; BURRI, B.T. Consumption of canned citrus fruit meals increases human plasma  $\beta$ -cryptoxanthin concentration, whereas lycopene and  $\beta$ -carotene concentrations did not change in healthy adults. **Nutrition Research**, Boca Raton, v. 36, n. 7, p. 679–688, 2016.

ZU, L.k.; MUCCI, B.A.; ROSNER, S.K.; CLINTON, M. LODA; M.J. STAMPFER; E. Effect of Carotene and Lycopene on the Risk of Prostate Cancer: A Systematic Review and Dose-Response Meta-Analysis of Observational Studies. **Food Chemistry**, Barking, v. 189, p. 1090-1034, 2014.

**SEGUNDA PARTE - ARTIGOS**

## **ARTIGO 1 Estabilidade de microesferas contendo suco de tomate microencapsulado por gelificação iônica assistida por *spray***

### **RESUMO**

Os tomates são alimentos que contêm níveis consideráveis de carotenoides que potencialmente trazem benefícios à saúde, porém, apresentam ligações insaturadas altamente suscetíveis a oxidação. A microencapsulação por gelificação iônica do suco de tomate pode contribuir para garantir e aumentar a proteção destes compostos bioativos. Este estudo teve o objetivo avaliar a combinação dos materiais de carreadores inulina e maltodextrina juntamente com o alginato de sódio, na obtenção de microesferas de suco de tomate produzidas por *spray*. Foram determinados valores de umidade, eficiência de encapsulação, tamanho da partícula, sendo também avaliada a estabilidade quanto ao teor de carotenoides expresso pelo licopeno e coloração das microesferas. O estudo foi conduzido ao longo do tempo e em diferentes temperaturas de acondicionamento. Obteve-se hidrogéis com eficiência de encapsulação entre 89,52 e 97,05%, sendo maior para o tratamento na presença de inulina. A adição de inulina e maltodextrina proporcionou tamanhos de partícula maiores quando comparado às partículas contendo somente alginato (363,8 µm). A temperatura influenciou a estabilidade das microesferas onde se observou maior manutenção dos carotenoides em temperatura mais baixa. O tratamento que ofereceu melhor proteção ao longo do tempo foi a combinação alginato e inulina. Através dos presentes resultados é possível concluir que é possível a produção de microesferas de alginato contendo suco de tomate, assistidas por *spray*, com características eficientes de retenção e proteção de carotenoides.

**Palavras-chave:** Alginato de sódio. Maltodextrina. Inulina. Licopeno.

## **1 INTRODUÇÃO**

O tomate e seus derivados como o suco, molhos e sumos são fontes notáveis de vitamina C (ácido ascórbico) e carotenoides para a alimentação de seres humanos (ESTEBAN et al., 2016). Os carotenoides são fitoquímicos solúveis em compostos hidrofóbicos, e na maioria das vezes são responsáveis pela cor vermelha, laranja e amarela de frutas e vegetais. O grande interesse por estes compostos é decorrente dos benefícios à saúde (MUTSOKOTI et al., 2017). É necessário uma absorção suficiente de carotenoides na dieta para que este apresente benefícios à saúde (JAYATHUNGE et al., 2017).

O principal carotenoide presente no tomate é o licopeno, apresentando maiores níveis dentre os carotenoides totais (POOJARY; PASSAMONTI, 2015). O licopeno é um pigmento vermelho brilhante, onde sua concentração na pele do tomate é cinco vezes maior que na polpa (LUENGO et al., 2014). O consumo de licopeno tem sido associado à redução de

doenças cardiovasculares, doenças musculares degenerativas e prevenção de cânceres de pulmão e próstata (PAL; OBEROI; SOGI, 2017). Portanto, existe o interesse em aumentar o consumo do tomate ou ainda disponibilizar seus carotenoides de forma estável para consumo (JAYATHUNGE et al., 2017).

As ligações duplas conjugadas presente na estrutura do licopeno são as responsáveis pela coloração característica dos frutos de tomate maduros e por sua atividade antioxidante (NAWONG et al., 2017). Entretanto, devido as suas características químicas, os carotenoides são susceptíveis a oxidação durante o processamento e armazenamento, particularmente na presença de oxigênio e temperatura relativamente alta, o que ocorre devido ao alto número de ligações duplas (ALMANZA et al., 2016). A microencapsulação é utilizada, principalmente, por conferir maior estabilidade e proteção de compostos sensíveis, bem como em aplicações na indústria de alimentos, incluindo a liberação controlada de compostos bioativos (OTÁLORA, 2016).

Um dos métodos comumente utilizados para microencapsulação é a gelificação iônica, um método químico simples utilizado para obter géis (AGUILAR, 2015). Baseado na interação iônica de compostos de cargas opostas, uma solução de polissacarídeo aniônico é gotejada sobre uma solução iônica em concentrações apropriadas, tornando possível obter géis (BENAVIDES et al., 2016). Esse processo é altamente utilizado para microencapsular compostos bioativos, com o objetivo de oferecer proteção (OTÁLORA, 2016).

As matrizes e microesferas de géis podem ser produzidas por polissacarídeos, dentre eles, o mais comumente utilizado é o alginato de sódio (AGUILAR, 2015). O alginato de sódio é formado pelos ácidos urônicos  $\beta$ -D manurônicos resíduo (M) e  $\alpha$ -L gulurônicos resíduo (G), em que as unidades G formam ligações cruzadas com íons divalentes, para produzir géis formando o modelo 'caixa de ovo' (MARTINSEN; STORRØ; SKJÅRK-BRÆK, 1992). Outros polissacarídeos podem ainda ser adicionados em conjunto à matriz do alginato para melhorar as propriedades de proteção dos compostos encapsulados, reduzindo, por exemplo, a porosidade das microesferas.

A utilização de maltodextrina em processos de microencapsulação, como na gelificação iônica, evidencia um maior rendimento de obtenção de microesferas quando comparada à utilização somente do polímero alginato de sódio (NAWONG et al., 2016). Outro material de parede interessante é a inulina, sendo um fruto oligossacarídeo obtido comercialmente a partir de raízes de chicória (*Cichorium intybus*), Dahlia (*Dahlia pinuata*) e alcachofra de Jerusalém (*Helianthus tuberosus*) (LUO et al., 2017). A inulina é classificada

como fibra solúvel sendo considerado como um carboidrato de reserva. A inulina apresenta natureza prebiótica, por isso, tem atraído o interesse devido a seus benefícios (VALERO-CASES; FURTOS, 2015).

Desse modo, a preparação de microesferas por meio de gelificação iônica, tem sido amplamente avaliada, porém, estudos relativos à forma de obtenção destas microesferas e a adição de agentes complementares à matriz, são necessários. A utilização de equipamentos que produzam partículas de tamanhos reduzidos tais como por *spray*, pode ser considerada como inovadora. O objetivo deste estudo foi produzir microesferas de suco de tomate por gelificação iônica externa assistida por *spray* e avaliar as propriedades de encapsulação e eficiência de retenção. Além disso, foi avaliada a estabilidade dos carotenoides do suco de tomate microencapsulados ao longo do tempo, em diferentes temperaturas de armazenamento, por meio da avaliação do teor de carotenoides e coloração. Foram estudadas três formulações de matrizes em conjunto com o alginato de sódio (A) utilizando-se a maltodextrina (AM) e a inulina (AI), para avaliar o efeito de possíveis interações entre os materiais de parede na estabilidade dos carotenoides.

## **2 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 Materiais**

O tomate longa vida cultivar Carmem, foi obtido no comércio local da cidade de Lavras, Minas Gerais, Brasil. O alginato de sódio (Protonal® RF6650, FMC Biopolymer, Canadá), a maltodextrina (DE 12-20, Cassava, Rio Grande do Sul, Brasil), a inulina (grau de polimerização > 7, Frutafit®, Sensus, Roosendaal, Holanda) foram utilizados como materiais de parede ou agentes carreadores.

### **2.2 Delineamento experimental**

Os experimentos foram realizados em delineamento inteiramente casualizado com três repetições, conforme expresso na Tabela 1. Foi avaliada a influência de três diferentes formulações de material de parede nas propriedades das micropartículas produzidas, onde as composições e as concentrações das soluções foram determinadas a partir de pré-testes realizados, a fim de definir os melhores parâmetros para a obtenção das microesferas.

Tabela 1- Composição das soluções de suco de tomate para obtenção microesferas via gelificação iônica.

Tratamento	Material de parede (g.100mL de solução)		
	Alginato de Sódio	Maltodextrina	Inulina
1	1,5	-	-
2	1,5	5	-
3	1,5	-	5

### 2.3 Obtenção suco tomate

Para obtenção do suco os tomates foram lavados, sanitizados e as sementes retiradas e descartadas. Posteriormente, o suco foi obtido em processador de alimentos Juice Philips Walita. Antes da utilização do suco de tomate no processo de microencapsulação, levou-se à suspensão em sonicador (Branson, Danbury, Estados Unidos), durante 2 minutos a 200 W de potência para homogeneização.

### 2.4 Produção das microesferas

O alginato de sódio foi dissolvido no suco de tomate. Após dissolução total foi adicionada a maltodextrina ou a inulina. As soluções de suco de tomate contendo os materiais de paredes foram submetidas ao banho ultrassônico (Unique, modelo US 2800, São Paulo, Brasil) durante 20 minutos para a retirada de ar ocluso. Após, as soluções foram atomizadas em equipamento de *spray* (modelo MSD 1.0; Labmaq do Brasil, Rio Preto, Brasil), com bico pressurizado duplo fluido, alimentado por uma bomba peristáltica a uma vazão de 0,7 L/h, determinada por pré-testes realizados anteriormente, a uma vazão de ar de 30 L.min<sup>-1</sup>, conforme recomendado pelo fabricante. As gotículas formadas, assim que atomizadas, entraram em contato com uma solução de cloreto de cálcio, com concentração 1,5 g/100 mL, a uma distância de 15 centímetros. As partículas foram mantidas nesta solução por 20 minutos, a fim de garantir a formação da estrutura do hidrogel, seguido de decantação e lavagem das micropartículas com água destilada.

## 2.5 Caracterização das microesferas

### 2.5.1 Umidade

O teor de umidade das microesferas contendo suco de tomate foi determinado pelo método Association Official Analytical Chemists (AOAC 2007), onde se registrou a porcentagem da perda de peso em estufa a 105°C até atingir peso constante, e o teor umidade obtido.

### 2.5.2 Eficiência de encapsulação

A eficiência de encapsulação (%) foi determinada relacionando-se o teor de carotenoides presentes na microesfera depois da microencapsulação por gelificação iônica, em função do teor de carotenoides na solução inicial de suco de tomate, conforme Equação 1.

$$EE = \frac{\% \text{ Carotenoides Microesferas}}{\% \text{ Carotenoides Suco de Tomate}} \cdot 100 \quad (1)$$

### 2.5.3 Teor de carotenoides

As análises foram realizadas em ambiente meia luz e com frascos recobertos. Para determinação dos carotenoides 0,3g de amostra (suco de tomate, microesferas no tempo de armazenamento) foi diluída em 3 mL de tampão fosfato resfriado com intuito de facilitar a liberação dos carotenoides das estruturas do tomate e das microesferas. A solução foi transferida para um tubo de centrífuga recoberto com papel alumínio com 3 mL de solução acetona:álcool etílico (1:1). Seguido de uma centrifugação a 1850 x g por 5 minutos. Foram realizadas 4 lavagens com a mesma solução acetona:álcool etílico, sendo o sobrenadante transferido para um frasco com adição de 10 mL de água destilada e 5 mL de éter de petróleo. O sobrenadante foi transferido para um balão volumétrico recoberto e o volume completado com éter de petróleo.

A leitura foi realizada em espectrofotômetro (Bel Photonics do Brasil, Piracicaba, São Paulo, Brasil), utilizando-se o comprimento de onda, para o licopeno (470 nm). Os resultados foram obtidos conforme a Equação 2.



$$\text{Carotenoide (mg/g)} = \frac{\text{Abs. V (mL)} \cdot 10^6}{A^{-1} \text{cm} \cdot M(\text{g}) \cdot 10} \quad (2)$$

Abs = Absorbância espectrofotômetro; V (mL) = Volume da diluição (mL);  $A^{-1} \text{cm}$  = Coeficiente de absorvidade molar do carotenoide em éter de petróleo (3450 – licopeno); M = Peso da amostra (g).

## 2.6 Morfologia e diâmetro das microesferas

A análise da morfologia das microesferas foi avaliada por meio de observação em microscópio estereoscópio RZ UWF 10X (Meiji Tecno, Japão). O diâmetro médio das partículas foi determinado e expresso por  $d_{4,3}$  (diâmetro médio de Brouckere) e  $d_{3,2}$  (diâmetro médio de Sauter), sendo calculados pelas respectivas Equações 3 e 4, após a avaliação de 200 microesferas, em pelo menos três imagens obtidas pelo microscópio de cada tratamento, com o auxílio do programa Axion Vision®.

$$d_{(4,3)} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^4}{\sum n_i \cdot d_i^3} \quad (3)$$

$$d_{(3,2)} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^3}{\sum n_i \cdot d_i^2} \quad (4)$$

onde  $d_i$  é o diâmetro das microesferas ( $\mu\text{m}$ ) e  $n_i$  é número de microesferas de diâmetro  $d_i$ .

## 2.7 Estabilidade durante armazenamento

A efetividade dos materiais de parede em reter e proteger os carotenoides presentes nas microesferas de tomate foi determinada ao longo do armazenamento. As microesferas foram dispostas em frascos âmbar fechados mantidos em BOD nas temperaturas de 15 °C, 25 °C e 35 °C, durante o período de doze dias. As análises da concentração de carotenoides (conforme descrito anteriormente) e coloração foram realizadas para determinar a estabilidade do pigmento ao longo da estocagem. O índice de retenção do licopeno durante o tempo de análise de estabilidade foi determinado de acordo com diferença da concentração de licopeno no tempo inicial ( $\mu\text{g/g}$ ) pela concentração de licopeno ( $\mu\text{g/g}$ ) durante os tempos de análises.

## 2.8 Análise de cor

A análise de cor foi realizada utilizando-se um colorímetro (marca Konica Minolta, modelo CM 5, país). O instrumento foi padronizado contra superfície branca e preta antes das medições. As medidas de cor foram realizadas em triplicadas para cada amostra. Os atributos de cor das amostras foram expressos com a determinação dos parâmetros delta E, C\* e °h, sendo , C\* o croma e °h o ângulo da tonalidade. A alteração de cor nas amostras durante o armazenamento foi expressa como diferença de cor total ( $\Delta E$ ) de acordo com a Equação 5.

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

Onde  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$  representam as diferenças entre os valores  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , respectivamente, das amostras nos diferentes tempos de armazenamento e a amostra de referência (tempo 0).

## 2.9 Análises estatísticas

Os resultados foram avaliados por meio de análise de variância utilizando-se os softwares Sisvar versão 5.6 (FERREIRA, 2014) e Microsoft Excel 2010. As diferenças entre

os valores médios obtidos foram examinadas por meio de teste de Tukey em nível de 5% de probabilidade ( $p < 0,05$ ).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização das microesferas

##### 3.1.1 Umidade

Os resultados obtidos para umidade das microesferas estão apresentados na Tabela 2. A umidade das microesferas variou de 93,4% a 96,56% e o suco de tomate puro obteve o valor de 97,93%. A abordagem de microesferas preparadas por gelificação iônica com a utilização de sucos e extratos resulta em microesferas com alta umidade, o que pode ser explicado pelo fato da água ficar retida dentro da rede tridimensional do hidrogel (BELSCAK-CVITANOVIC et al., 2011). No processo de encapsulação utilizando-se alginato e sais de cálcio, o gel formado tem a capacidade de reter os componentes de interesse juntamente com a água presente na solução, desta forma, os valores de umidade das microesferas tendem a se manter semelhantes ao da solução que as originou. Valores de umidade semelhantes foram obtidos em outros estudos como a microencapsulação de compostos bioativos de frutas pela técnica gelificação iônica externa utilizando o material alginato de sódio (95%) (CVITANOVIC et al., 2016) e a microencapsulação do pigmento betalaína via gelificação iônica (97%) (OTÁLORA et al., 2016).

Tabela 2 - Médias e desvio padrão da umidade das microesferas.

Tratamentos	Umidade (%)
A (1)	93,4±0,42 <sup>a</sup>
AM (2)	95,67±0,47 <sup>b</sup>
AI (3)	96,56±0,3 <sup>b</sup>

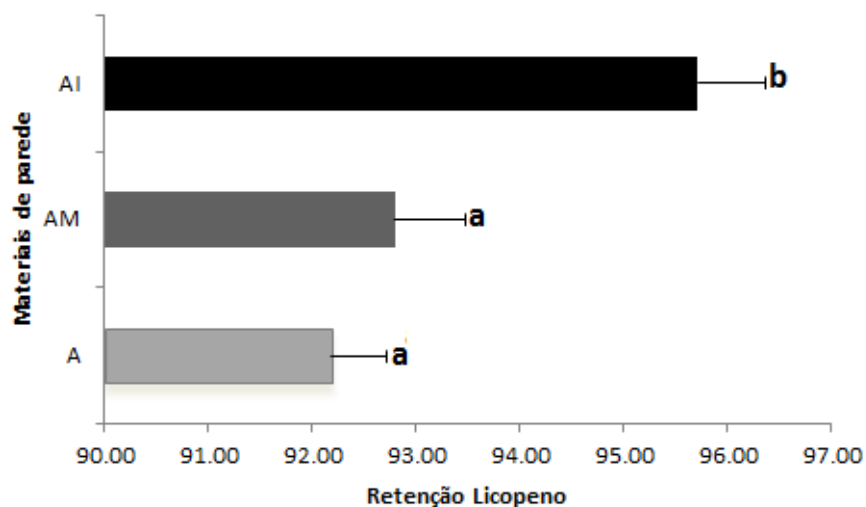
<sup>a,b</sup> Valores com letras diferentes na mesma coluna diferem entre si significativamente ( $p < 0,05$ ). A = Alginato de sódio, AM = Alginato de sódio e maltodextrina e AI = Alginato de sódio e inulina.

As amostras adicionadas de maltodextrina e inulina (2 e 3) juntamente ao alginato apresentaram diferença significativa ( $p < 0,05$ ) no valor de umidade quando comparadas às microesferas de alginato de sódio puro, sendo observado o aumento da umidade das microesferas com a adição de maltodextrina e inulina. Esse fato pode ser explicado por causa das diferentes densidades presentes na rede das microesferas formadas, o que influencia diretamente na afinidade da água com os polímeros. Os valores de umidade encontrados para os diferentes tratamentos das microesferas apresentaram-se em uma faixa considerada alta, sendo próxima a umidade do suco de tomate, comumente obtida para esta técnica de encapsulação. No entanto, não é favorável para garantir uma vida útil extensa, sendo necessários processos subsequentes que garantam a estabilidade destas microesferas.

### 3.1.2 Eficiência de encapsulação

A eficiência de encapsulação é dada como uma relação entre a quantidade percentual de carotenoides encapsulado na microesfera e os carotenoides presentes na solução inicial de suco, sendo assim, um indicador de qualidade essencial na obtenção de microesferas e é um parâmetro que deve ser maximizado. A Figura 1 exibe os valores de eficiência de encapsulamento (capacidade de retenção) para o carotenoide licopeno obtidas na produção das microesferas.

Figura 1 - Valores médios e desvios padrão da eficiência de encapsulação obtidos para as diferentes formulações de materiais de parede.



<sup>a,b</sup>Letras diferentes indicam diferença significativa entre os valores com  $p < 0,05$ .

A = Alginato de sódio, AM = Alginato de sódio e Maltodextrina e AI = Alginato de sódio e Inulina.

Os valores de eficiência de encapsulamento para o licopeno variaram de 89,52% e 97,05%, onde o tratamento contendo alginato e inulina (AI) mostrou diferença significativa dos demais tratamentos ( $p < 0,05$ ), apresentando o maior valor de eficiência de encapsulação. As propriedades do material de parede são de suma importância para altas eficiências de encapsulação. A adição da inulina como material de parede, além de auxiliar no aumento de eficiência de encapsulação, pode agregar valor ao produto, por ser um prebiótico, manifestando assim benefícios à saúde do consumidor (FERNANDES; BORGES; BOTREL, 2014). Em um estudo semelhante (ISAILOVIC et al., 2012), microencapsularam, pela técnica de gelificação iônica, compostos antioxidantes em matrizes de alginato de sódio e inulina, e obtiveram níveis de eficiências de retenção melhores na presença da inulina (73,8%), indicando que esse tipo de microesferas apresenta maior capacidade de encapsulamento. A elaboração de microesferas na presença de outros agentes carreadores juntamente com o alginato de sódio aumenta significativamente os níveis de retenção de compostos bioativos, tais como os carotenoides. Esse fator pode ser explicado pela redução do tamanho e número de poros no hidrogel de alginato na presença de outros materiais poliméricos, sendo assim conseguindo uma maior prevenção de perdas dos compostos encapsulados (ISAILOVIC et al., 2012).

Outra explicação para níveis maiores de eficiência de encapsulamento do licopeno pelos tratamentos com incorporação de inulina pode ser a redução da difusividade efetiva através da microestrutura de hidrogel de alginato. Os materiais de parede inulina podem ter agido como uma barreira sólida que obstruiu o transporte difusional do interior da microesfera para a superfície (CVITANOVIC et al., 2016). Outra explicação inclui as possíveis interações dos polissacarídeos com os carotenoides que permitiram o aprisionamento químico dentro da matriz encapsulante (BENAVIDES et al., 2016).

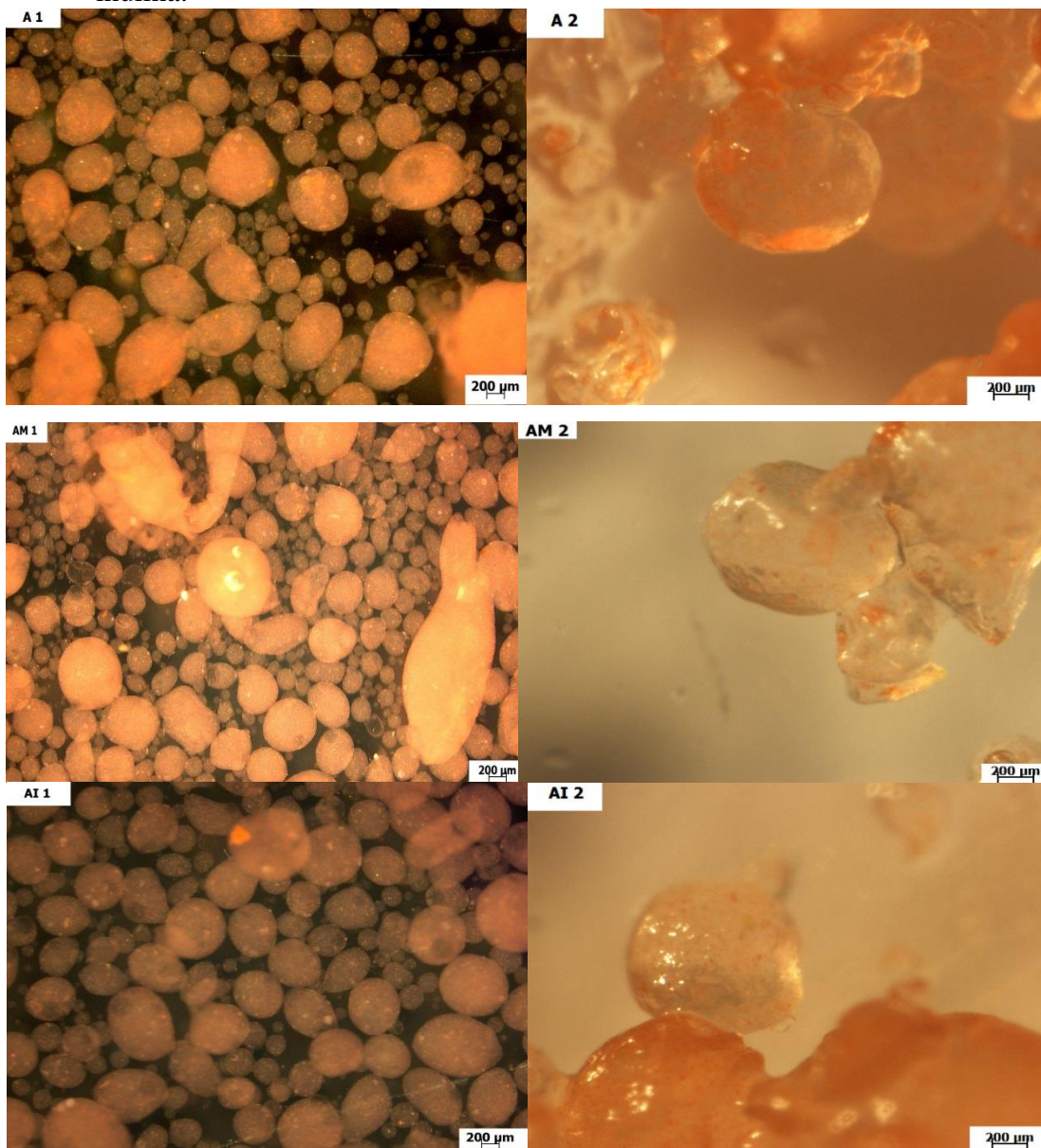
### **3.2 Morfologia e tamanho das microesferas**

Os resultados obtidos indicaram que a formação das microesferas por meio de gotejamento utilizando bico *spray* e, conseqüente gelificação externa em solução de cálcio, pode ser alcançada com a formação de microesferas em maior ou menor tamanho e em formas diferentes de acordo com a composição do material de parede.

As micrografias obtidas por meio de microscópio estereoscópio revelaram as características estruturais das microesferas bem como sua superfície (FIGURA 2). As microesferas exibiram superfícies muito preservadas sem evidências de rachaduras. Dessa

forma, a técnica de gelificação iônica assistida por *spray* apresenta-se de forma satisfatória e eficiente na obtenção das microesferas, sendo morfologicamente aceitáveis.

Figura 2 - Micrografias obtidas para microesferas contendo suco de tomate. A1 = Alginato de sódio em solução aquosa, A2= Alginato de sódio, AM1 = Alginato de sódio e maltodextrina em solução aquosa, AM2 = Alginato de sódio e Maltodextrina e AI1 = Alginato de sódio e Inulina em solução aquosa, AI2 = Alginato de sódio e inulina.



As superfícies das microesferas visualmente não diferiram entre si com base no tipo de material de parede (combinação) utilizado, apresentando assim, características gerais bem semelhantes. Apresentaram forma esférica com ampla distribuição do suco de tomate em sua matriz independente da formulação, tendo a sua estrutura física conservada quando colocada em solução aquosa. As microesferas do tratamento contendo inulina apresentaram uma incidência maior de partículas esféricas possivelmente devido a esta matriz ter apresentado maior capacidade de proteção do colapso do hidrogel, reduzindo assim a ocorrência de formas irregulares (ISAILOVIC et al., 2012).

O tamanho médio das microesferas foi avaliado pela determinação dos diâmetros Sauter  $d_{(3,2)}$  que representa a média dos diâmetros de esferas de área superficial igual a das partículas reais, e é mais sensível à presença de partículas finas na distribuição de tamanhos. E pelo diâmetro médio de Brouckere  $d_{(4,3)}$ , que por sua vez, representa a média dos diâmetros de esferas de volume igual a das partículas reais, e é mais sensível à presença de partículas grandes na distribuição de tamanhos (MALVERN, 2012).

O tamanho das partículas relatado atingiu valor médio de 560,76  $\mu\text{m}$  ( $d_{(3,2)}$ ) e 612,29  $\mu\text{m}$  ( $d_{(4,3)}$ ), onde para os diâmetros analisados de todos os tratamentos apresentaram diferenças significativas ( $p < 0,05$ ). Os resultados estão expressos na Tabela 3. Verificou-se que o tamanho das microesferas foi influenciado, em função do tipo de matriz encapsulante podendo-se observar um aumento considerável no tamanho do hidrogel quando se utilizou inulina (3) e maltodextrina (2).

Dentre os métodos possíveis de microencapsulação por gelificação iônica, a técnica assistida por *spray* torna-se inovadora, pois é eficiente na proteção dos compostos e em comparação aos métodos comumente empregados na gelificação iônica, resulta em microesferas de diâmetros menores. Microesferas de alginato de cálcio com tamanho superior a 1 milímetro podem causar alteração na textura nos alimentos em que forem aplicados e, por sua vez, pequenas esferas, de tamanho inferior a 100 micrômetros, não protegem significativamente os compostos sensíveis (MENEZES et al., 2013). Assim, partículas de tamanho intermediário apresentam maior estabilidade durante o processamento e armazenamento, maior facilidade de transporte, além de permitir uma gama maior de possibilidades de aplicação e enriquecimento de alimentos com compostos bioativos.

Tabela 3 - Médias e desvios padrão para o diâmetro médio do tamanho das partículas (d(3,2)) diâmetro de Sauter e (d(4,3)) diâmetro médio de Brouckere.

Tratamentos	d(3,2) (µm)	d(4,3) (µm)
A (1)	363,83 <sup>a</sup> ±0,89	434,37 <sup>a</sup> ±0,45
AM (2)	627,44 <sup>b</sup> ±0,63	654,13 <sup>b</sup> ±0,79
AI (3)	691,00 <sup>c</sup> ±1,03	748,36 <sup>c</sup> ±0,46

<sup>a,b</sup> Valores com letras diferentes na mesma coluna diferem entre si significativamente ( $p < 0,05$ ).

A = Alginato de sódio, AM = Alginato de sódio e maltodextrina, AI = Alginato de sódio e inulina.

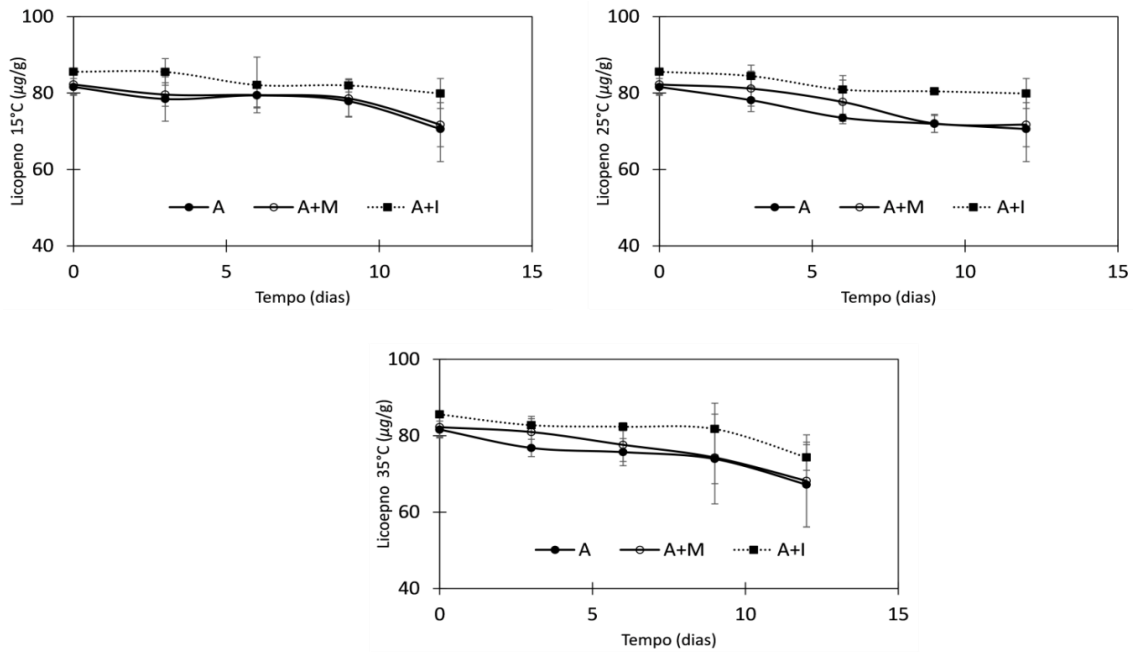
O maior diâmetro das microesferas obtidas pela incorporação de outros materiais de parede, juntamente com o alginato de sódio, pode ser explicado com base no processo de gotejamento na solução de cloreto de cálcio e no momento de formação das microesferas. Para que a queda da gota ocorra, é necessário uma massa mínima capaz de quebrar a tensão superficial da solução de cloreto (BENAVIDES et al., 2016). O tamanho das cápsulas formadas depende da viscosidade da mistura, do diâmetro do orifício de gotejamento e da distância entre sua saída e a solução de endurecimento. De acordo com Fernandes, Borges e Botrel (2014), quanto maior a viscosidade da solução utilizada para alimentação, maiores serão as gotas formadas em processos de *spray*. A combinação de materiais de parede resulta no aumento da viscosidade e, conseqüentemente, na formação de gotas e microesferas com diâmetro maior. Comunian et al. (2017) microencapsularam, por gelificação iônica, óleo de echium utilizando alginato de sódio e quercentina, e também obtiveram tamanho médio de partículas menor para tratamentos sem a combinação dos materiais.

### 3.3 Estabilidade do licopeno presente nas microesferas

A estabilidade das microesferas ao longo do tempo foi determinada em função da retenção do teor dos carotenoides (expresso em licopeno) presentes nas microesferas, quando submetidas a diferentes temperaturas de estocagem de 15 °C, 25 °C e 35 °C. Os resultados estão apresentados na Figura 3.



Figura 3 - Valores médios e desvios padrão do teor de licopeno nas microesferas submetidas a diferentes temperaturas de estocagem produzidas pela utilização de diferentes materiais de parede, ao longo do tempo de estocagem.



A = Alginato de sódio, AM = Alginato de sódio e Maltodextrina e AI = Alginato de sódio e Inulina.

Os resultados para o licopeno evidenciam claramente que a retenção durante a armazenagem teve influência do tipo de material carreador, sendo observado que a proteção do licopeno foi aumentada com a utilização da combinação de inulina ao alginato de sódio (AI). Este tratamento foi o mais eficaz na proteção do licopeno e mostrou comportamento mais constante durante ao longo do armazenamento. A inulina tem atraído a atenção das indústrias alimentícias por apresentar benefícios à saúde, sendo considerada uma fibra dietética e possui efeitos prebióticos, além de ser um material de parede útil a ser aplicado em diferentes técnicas de microencapsulação (LACERDA et al., 2016). A exposição das microesferas a diferentes temperaturas apresentou influência significativa na retenção de licopeno, como pode ser visto na Tabela 4. As melhores condições de armazenamento foram à temperatura de 15 °C e 25 °C, onde não apresentaram diferença estatística entre si, apresentando os maiores índices de retenção para o licopeno. O aumento da temperatura reduziu a proteção do pigmento, por outro lado, as microesferas contendo inulina mantiverem maior valor de índice de retenção, mesmo quando submetidas à temperatura de 35 °C. As microesferas acondicionadas à temperatura de 35°C produzidas usando alginato (A) e alginato e maltodextrina (AM) diferiram-se significativamente ( $p < 0,05$ ) em relação à amostra formada por alginato e inulina (AI). A matriz de alginato é muito higroscópica, um fator crítico que

afeta a estabilidade durante o armazenamento em certas temperaturas (BENAVIDES et al., 2016).

Tabela 4 - Índice de retenção licopeno nas temperaturas 15°C, 25°C e 35°C, para os tratamentos A (Alginato), AM (Alginato e Maltodextrina) e AI (Alginato e Inulina).

<b>Tempo</b>	<b>Tratamento</b>	<b>Temperatura 15°C (%)</b>	<b>Temperatura 25°C (%)</b>	<b>Temperatura 35°C (%)</b>
<b>1</b>	<b>A</b>	94,83 <sup>aA</sup> ±0,78	93,71 <sup>aA</sup> ±0,56	90,63 <sup>aA</sup> ±0,89
<b>1</b>	<b>AM</b>	95,80 <sup>aA</sup> ±0,67	94,24 <sup>aA</sup> ±0,34	80,62 <sup>aB</sup> ±2,34
<b>1</b>	<b>AI</b>	97,6 <sup>aA</sup> ±0,81	95,19 <sup>aA</sup> ±0,78	83,00 <sup>aB</sup> ±1,23
<b>2</b>	<b>A</b>	94,47 <sup>aA</sup> ±0,63	93,78 <sup>aA</sup> ±0,68	77,65 <sup>bB</sup> ±0,99
<b>2</b>	<b>AM</b>	95,50 <sup>aA</sup> ±0,71	94,21 <sup>aA</sup> ±0,65	79,28 <sup>bB</sup> ±0,67
<b>2</b>	<b>AI</b>	97,11 <sup>aA</sup> ±0,56	93,19 <sup>aA</sup> ±0,45	82,93 <sup>aB</sup> ±0,56
<b>3</b>	<b>A</b>	94,43 <sup>aA</sup> ±0,89	91,02 <sup>aA</sup> ±0,24	76,26 <sup>bB</sup> ±0,34
<b>3</b>	<b>AM</b>	94,59 <sup>aA</sup> ±0,83	94,14 <sup>aA</sup> ±0,72	78,46 <sup>bB</sup> ±0,29
<b>3</b>	<b>AI</b>	96,98 <sup>aA</sup> ±0,99	93,15 <sup>aA</sup> ±0,33	82,92 <sup>aA</sup> ±0,45
<b>4</b>	<b>A</b>	92,56 <sup>aA</sup> ±1,04	90,28 <sup>aA</sup> ±0,45	74,50 <sup>bB</sup> ±1,78
<b>4</b>	<b>AM</b>	93,69 <sup>aA</sup> ±2,21	91,28 <sup>aA</sup> ±0,68	75,49 <sup>bB</sup> ±0,99
<b>4</b>	<b>AI</b>	96,34 <sup>aA</sup> ±2,45	92,23 <sup>aA</sup> ±0,52	76,71 <sup>aA</sup> ±0,78

<sup>a,b</sup> Valores com letras diferentes na mesma coluna diferem entre si significativamente ( $p < 0,05$ ), dentre a mesma temperatura. <sup>A,B</sup> Valores com letras diferentes diferem entre si significativamente ( $p < 0,05$ ). A = Alginato de sódio, AM = Alginato de sódio e maltodextrina, AI = Alginato de sódio e inulina.

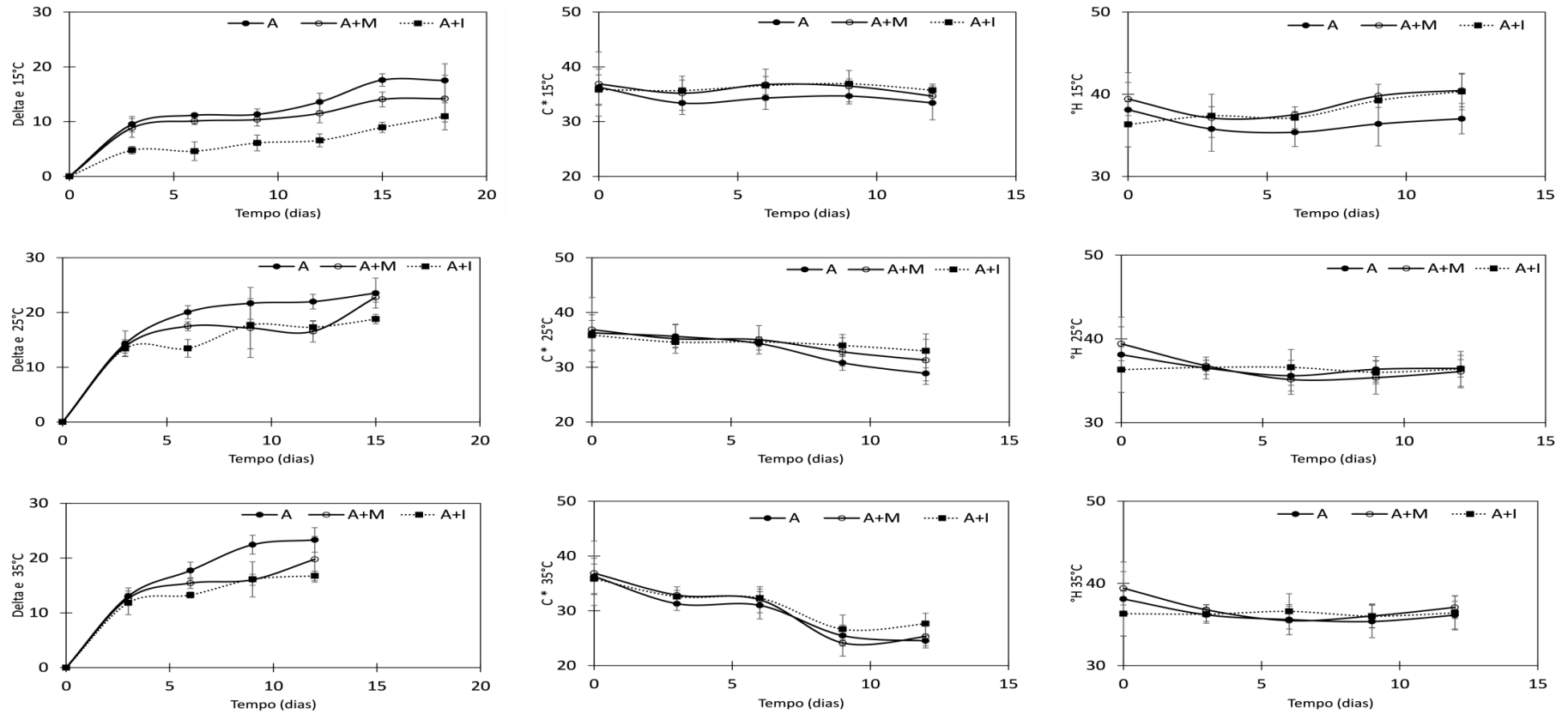
Por meio da avaliação do efeito da temperatura na retenção dos carotenoides verifica-se que maior estabilidade foi observada a 15 °C e 25 °C. Estes resultados confirmam o efeito que a temperatura exerce sobre os pigmentos. Esse comportamento é atribuído à degradação devido a característica de termossensibilidade dos carotenoides. Os carotenoides são suscetíveis à oxidação durante o processamento e armazenamento, particularmente se o oxigênio também estiver presente (PELLISSARI et al., 2015). A microencapsulação por gelificação iônica em matriz de alginato, em combinação com a inulina e maltodextrina, foi usada com o intuito de proteger os pigmentos da oxidação. Estes resultados demonstram que a

técnica proposta pode ser utilizada para aumentar a estabilidade de outros compostos sensíveis. Isso pode ser explicado pelo fato de que a matriz de alginato protege, até certo nível, os carotenoides da degradação térmica e bloqueia o ataque de oxigênio (CALVO; BUSCH; SANTAGAPITA, 2017).

Lin et al. (2017) estudaram a estabilidade da astaxantina encapsulada sob diferentes condições de armazenamento e verificaram que a temperatura é o fator mais influente na degradação da astaxantina. A análise de estabilidade mostrou que astaxantina encapsulada em microesferas de alginato, juntamente com o Tween 20, foi significativamente maior do que controle (somente alginato de sódio). Otálora et al. (2016), obtiveram os mesmos resultados na microencapsulação de betalaína por gelificação iônica, onde os níveis do pigmento diminuíram com o aumento da temperatura de armazenamento. Calvo, Busch e Santagapita, (2017) analisaram a estabilidade do licopeno presente em toranjas e concluíram que a composição das microesferas afeta fortemente a liberação e estabilidade do licopeno.

A estabilidade das microesferas também foi avaliada pela verificação da variação da coloração das microesferas durante o tempo de armazenamento nas diferentes temperaturas 15 °C, 25 °C e 35 °C. Os resultados estão apresentados na Figura 4.

Figura 4- Valores médios e desvios padrão para o índice de variação da coloração (delta E), cromaticidade ( $C^*$ ) e saturação ( $h^\circ$ ) nas microesferas submetidas a diferentes temperaturas de estocagem produzidas pela utilização de diferentes materiais de parede, ao longo do tempo de estocagem.



A = Alginato de sódio, AM = Alginato de sódio e Maltodextrina e AI = Alginato de sódio e Inulina.

A cor é outro parâmetro que está relacionado diretamente ao teor de carotenoides em tomates, uma vez que um aumento na cor média indica a maior concentração dos carotenoides (pigmento colorido-vermelho) (PELLISSARI et al., 2015). As microesferas armazenadas em temperatura de 15 °C apresentaram menores variações de cor, evidenciado pelos valores de  $\Delta E$ , quando comparada às microesferas armazenadas em outras temperaturas. A combinação do tratamento AI contribuiu para a obtenção de microesferas mais estáveis durante o tempo de armazenamento, apresentando menor variação do parâmetro  $\Delta E$ . A cromaticidade define a intensidade e o grau de saturação. Os valores do parâmetro croma ( $C^*$ ) também foram afetados pela temperatura de acondicionamento das microesferas. Onde na temperatura de 35 °C ocorreu a maior variação e um decaimento do valor  $C^*$  ao final do armazenamento. Todos os tratamentos analisados apresentaram comportamentos semelhantes, sendo que esse desempenho foi notado nas três temperaturas. Sob as condições de acondicionamento de 25 °C e 35 °C o parâmetro ângulo da cor (ângulo de Hue ( $h^\circ$ ) ou ângulo de tonalidade) das microesferas das três amostras apresentaram comportamento semelhantes com algumas variações a 15 °C. Em todos os tratamentos observados sob as três condições, o valor do ângulo da cor foi mantido próximo a 40. Valores de  $h^\circ$  entre 0° e 90° caracterizam cores variando de vermelho a amarelo (ALVES et al., 2008).

Apesar das análises de coloração das microesferas serem uma medida indireta de degradação, estas complementam os resultados da estabilidade dos carotenoides. O processo de degradação dos carotenoides microencapsulados está relacionado principalmente à permeabilidade do oxigênio, as matrizes de proteção e a temperatura de estocagem, estes fatores favorecem as reações oxidativas que levam a perda da cor dos pigmentos microencapsulados (PELLISSARI et al., 2015).

#### **4 CONCLUSÕES**

O presente estudo evidenciou o efeito significativo do tipo de material de parede na proteção de carotenoides de tomate encapsulados por gelificação iônica assistida por *spray*. A incorporação de maltodextrina e inulina ao alginato nas formulações da matriz afetou positivamente as características do hidrogel. Obteve-se valores maiores de tamanho de partícula e eficiência de encapsulação quando na ocorrência da combinação dos materiais de parede. A estabilidade do pigmento também foi influenciada em função do tipo de formulação

do material de parede e da temperatura de estocagem. Considerou-se como combinação ideal para a estabilidade, aquela na presença de inulina, que além de poder trazer potenciais benefícios à saúde mostrou-se um excelente material de parede juntamente com o alginato na técnica gelificação iônica. Os resultados deste trabalho podem ser utilizados como ponto de partida para obter microesferas de alginato com alta capacidade de retenção de carotenoides, e ainda, com consequente liberação dos compostos bioativos.

## REFERÊNCIAS

- AGUILAR, K. C.; TELLO, F.; BIERHALZ, A. C. K.; ROMO, MA. G. G.; FLORES, H. E. M.; GROSSO, C. R. F.. Protein adsorption onto alginate-pectin microparticles and films produced by ionic gelation. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 154, p. 17–24, 2015.
- ALMANZA, H.A.; MONTANEZ, J.; MARTÍNEZ, A.A.J.; ESQUIVEL, J.C.C.; AGUILAR, C.N. Trends in Food Science & Technology Lycopene: Progress in microbial production. **LWT - Food Science and Technology**, Oxford, v. 56, p. 142–148, 2016.
- ALVES, C.C.O.; RESENDE, J.V.; CRUVINEL, R.S.R.; PRADO, M. E. . Estabilidade da microestrutura e do teor de carotenóides de pós obtidos da polpa de pequi (Caryocar brasiliense Camb.) liofilizada. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 2007, n. 2609, p. 830–839, 2008.
- AOAC. Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of analysis**. 17<sup>th</sup> ed. Maryland, 2007.
- BELSCAK-CVITANOVIC, A.; STOJANOVIC, R.; MANOJLOVIC, V.; KOMES, D.; CINDRIC, I.J.; NEDOVIC, V.; BUGARSKI, B. Encapsulation of polyphenolic antioxidants from medicinal plant extracts in alginate – chitosan system enhanced with ascorbic acid by electrostatic extrusion. **Food Research International**, Misore, v. 44, p. 1094–1101, 2011.
- BENAVIDES, S.; CORTÉS, P.; PARADA, J.; FRANCO, W. Development of alginate microspheres containing thyme essential oil using ionic gelation. **Food Chemistry**, Barking, v. 204, p. 77-83, 2016.
- CALVO, T. R. A.; BUSCH, V. M.; SANTAGAPITA, P. R. L. Stability and release of an encapsulated solvent-free lycopene extract in alginate-based beads. **LWT - Food Science and Technology**, Oxford, v. 77, p. 406–412, 2017.
- COMUNIAN, T. A.; RAVANFAR, R.; DE CASTRO, I. A.; DANDO, R., FAVARO-TRINDADE, C. S.; ABBASPOURRAD, A. Improving oxidative stability of echium oil emulsions fabricated by Microfluidics: Effect of ionic gelation and phenolic compounds. **Food Chemistry**, Barking, v. 233, p. 125-134, 2017.
- CVITANOVIC, A. B.; BUSIC, A.; BARISIC, L.; VRSALJKO, D.; KARLOVIC, S.; SPOLJARIC, I.; VOJVODIC, A.; MRSIC, G.; KOMES, D.. Emulsion templated microencapsulation of dandelion ( Taraxacum of fi cinale L . ) polyphenols and b -carotene by ionotropic gelation of alginate and pectin. **Food Hydrocolloids**, Cambridge, v. 57, p. 139–152, 2016.
- ESTEBAN, G.; GROZEFF, G.E.M.; LEONEL, M.; ALICIA, R. Nocturnal low irradiance pulses improve fruit yield and lycopene concentration in tomato. **Scientia Horticulturae**, Canadá, v. 203, p. 47–52, 2016.
- FERNANDES, R. V.; BORGES, S. V.; BOTREL, D. A. Gum arabic/starch/maltodextrin/inulin as wall materials on the microencapsulation of rosemary essential oil. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 101, n. 1, p. 524-532, 2014.

FERREIRA, D.F. Análises estatísticas por meio do Sisvar para Windows versão 5.6. In...**45ª Reunião Anual da Região Brasileira da Sociedade internacional de Biometria**. UFSCar, São Carlos, SP, Julho de 2014. p. 255-258.

ISAILOVIC, B.; KALUSEVIC, A.; ZURZUL, N; COELHO, M.T.; ALVES, V.D.V.D.; SOUSA, I.; MOLDÃO-MARTINS, M.; BUGARSKI, B.; NEDOVIC, V.A.. Microencapsulation of natural antioxidants from *pterospartum tridentatum* in different alginate and inulin systems. **6th Central European Congress on Food**, v. 6, p. 1075–1081, 2012.

JAYATHUNGE, K. G. L. R.; CREGENZÁN-ALBERTIA, A.; GRANT, O.; LING, I.R.; KOIDS, J. Anastasios et al. Enhancing the lycopene in vitro bioaccessibility of tomato juice synergistically applying thermal and non-thermal processing technologies. **Food Chemistry**, Barking, v. 221, p. 698–705, 2017.

LACERDA, E.C.Q. ; CALADO, V.M.A. ; MONTEIRO, M. ; FINOTELLI, P.V.; TORRES, A.G. Starch , inulin and maltodextrin as encapsulating agents affect the quality and stability of jussara pulp microparticles. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 151, p. 500–510, 2016.

LIN, S.F.; CHEN; Y.C. ;CHEN, R.N.; CHEN, L.C.; HSIU-O, HO; TSUNG, Y.H.; SHEU, M.T.; DER-ZEN. L. Improving the Stability of Astaxanthin by Microencapsulation in Calcium Alginate Beads. **Plos one Tenth Anniversary**, San Francisco, p. 1–6, 2017.

LUENGO, E.; CONDÓN-ABANTO, S.; SANTIAGO, A.; IGNACIO, R.J. Improving the extraction of carotenoids from tomato waste by application of ultrasound under pressure. **Separation and Purification Technology**, Lyon, v. 136, p. 130–136, 2014.

LUO, D.; LI, Y.; XU, B.; REN, G.; LI, P.; LI, X.; LIU, J. Effects of inulin with different degree of polymerization on gelatinization and retrogradation of wheat starch. **Food Chemistry**, Barking, v. 229, p.35-43, 2017.

MALVERN, D.; RICHARDS, B. Measures of lexical richness. **The Encyclopedia of Applied Linguistics**, 2012.

MARTINSEN, A.; STORRØ, I.; SKJÅRK-BRÆK, G.. Properties, Alginate as immobilization material: III. Diffusional. **Biotechnology and Bioenginner**, Misore, v. 39, p. 186–194, 1992.

MENEZES, C. R., SMANIOTTO, J., CHICOSKI, A. J., QUEIROZ, L., JACO-LOPES, E., MARTINS, L. L., & NASCIMENTO, N. Microencapsulação de probióticos: avanços e perspectivas. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 43, p.1309-1316, 2013.

MUTSOKOTI, L.; PANOZZO, A.; TONGONYA, J.; KEBEDE, B. T.; LOEY, A. V.; HENDRICKZ, M. Carotenoid stability and lipid oxidation during storage of low-fat carrot and tomato based systems. **LWT - Food Science and Technology**, Oxford, v. 80, p. 470–478, 2017.



NAWONG, S.; OONSIVILAI, R.; BOONKERD, N.; HANSEN, L. T. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction and antioxidant activity of lycopene and  $\beta$ -carotene-enriched oleoresin from tomato (*Lycopersicon esculentum* L.) peels by-product of a Tunisian industry. **Food and Bioproducts Processing**, Georgia, v. 102, p. 340–349, 2017.

NAWONG, S.; OONSIVILAI, R.; BOONKERD, N.; HANSEN, S.T. Entrapment in food-grade transglutaminase cross-linked gelatin – maltodextrin microspheres protects *Lactobacillus* spp. during exposure to simulated gastro-intestinal juices. **Food Research International**, Misore, v. 85, p. 191–199, 2016.

OTÁLORA, M.C.; CARRIAZO, J.G.; ITURRIAGA, L.; OSORIO, C.; NAZARENO, M. A. Encapsulating betalains from *Opuntia ficus-indica* fruits by ionic gelation: Pigment chemical stability during storage of beads. **Food Chemistry**, Barking, v. 202, p. 373–382, 2016.

PAL, D.; OBEROI, S.; SOGI, D. S. Utilization of watermelon pulp for lycopene extraction by response surface methodology. **Food Chemistry**, Barking, v. 232, p. 316–321, 2017.

PELISSARI, J.R.; SOUZA, V.B.; PIGOSO, A.A.; TULINI, F.L.; THOMAZINI, M.; RODRIGUES, C.E.C.; URBANO, A.; FAVARO-TRINDADE, C.S.. Production of solid lipid microparticles loaded with lycopene by spray chilling: Structural characteristics of particles and lycopene stability. **Food and Bioproducts Processing**, Georgia, v. 98, p. 86–94, 2015.

POOJARY, M. M.; PASSAMONTI, P. Extraction of lycopene from tomato processing waste: Kinetics and modelling. **Food Chemistry**, Barking, v. 173, p. 943–950, 2015.

VALERO-CASES, E.; FRUTOS, M. J. Effect of different types of encapsulation on the survival of *Lactobacillus plantarum* during storage with inulin and in vitro digestion. **LWT-Food Science and Technology**, Oxford, v. 64, n. 2, p. 824–828, 2015.

## **ARTIGO 2 Influência de métodos de secagens e teor de agente carreador nas características de microesferas contendo suco de tomate obtidas por gelificação iônica**

### **RESUMO**

A microencapsulação pela técnica de gelificação iônica é indicada para compostos bioativos, uma vez que é considerada um método simples e brando. Porém, as microesferas obtidas apresentam estrutura porosa e alto teor de água, sendo importante a realização de etapas que garantam maior estabilidade. Com isso, o objetivo deste estudo foi obter microesferas contendo suco de tomate via gelificação iônica, produzidas com auxílio de bico *spray* e, avaliar o processo de secagem (estufa com circulação de ar e liofilização) utilizando maltodextrina em diferentes concentrações (0%, 5%, 10% e 15%) como material carreador. Foram avaliadas propriedades como retenção de licopeno, parâmetros de coloração, higroscopicidade e distribuição do tamanho de partícula. A presença da maltodextrina influenciou de forma positiva a retenção, onde foi observado aumento da retenção de carotenoides com o aumento da concentração deste agente carreador. O método de secagem também teve influência significativa, sendo verificada maior proteção do licopeno quando utilizado o processo de liofilização. A coloração também foi influenciada pela concentração do material de parede, onde pós de coloração mais intensa foram obtidos na ausência de maltodextrina e estabilizados por secagem em estufa. A higroscopicidade das microesferas secas foi maior quando produzidas na ausência do material de parede para ambos os métodos de secagem. A distribuição no tamanho das partículas foi influenciada pelo teor de material carreador e pela técnica de secagem. Partículas liofilizadas em presença de maiores concentrações de maltodextrina resultaram em partículas de tamanho maior, podendo ainda, estar correlacionado com a maior proteção dos carotenoides durante as secagens. Com a secagem das microesferas é possível obter materiais com características mais estáveis, facilitando o transporte e armazenamento, e aplicações em formulações alimentícias inovadoras.

**Palavras-chave:** Maltodextrina. Secagem em estufa. Liofilização. Alginato. Licopeno.

## **1 INTRODUÇÃO**

O tomate é um fruto rico em compostos como os carotenoides, que auxiliam na proteção à saúde. Pode ser considerado um dos principais componentes da dieta de humanos, sendo consumido na forma fresca ou processado (COYAGO-CRUZ et al., 2017). O tomate também contém fibras, açúcares, minerais, compostos fenólicos, vitamina C e tocoferóis (FIGÁS et al., 2015).

Os carotenoides são um grupo de isoprenóides altamente solúveis em lipídeos e contribuem para qualidade nutricional e coloração vermelha, laranja e amarela dos frutos (ZHOU et al., 2015). Mais de 600 carotenoides diferentes já foram descritos, dos quais o

licopeno é o mais significativos no tomate (JAIN et al., 2016). Esse composto apresenta efeitos preventivos contra doenças importantes como câncer, arteriosclerose e doenças cardiovasculares (JAIN et al., 2015). O licopeno tem sido amplamente estudado devido as suas propriedades antioxidantes (JAIN et al., 2016). No entanto, a bioatividade dos carotenoides é restrita pela sua estabilidade, principalmente pela degradação oxidativa durante o armazenamento e a biodisponibilidade da matriz de alimentos e, portanto, precisa ser protegida durante o processamento (FERNÁNDEZ-GARCÍA et al., 2017).

A microencapsulação de carotenoides é um método viável para garantir proteção e assim aumentar a estabilidade durante o armazenamento, e em alguns casos, aumentar a bioacessibilidade por liberação controlada (RASCÓN et al., 2011). A encapsulação através da interação entre os diferentes materiais da parede pode ser alcançada por diferentes métodos, como por exemplo, a gelificação iônica (RUTZ et al., 2016). A gelificação iônica externa é um processo simples usado para obter géis, onde uma solução de polissacarídeos aniônicos é gotejada sobre uma solução iônica em concentrações apropriadas, possibilitando a obtenção de géis de estruturas reticuladas e tridimensionais com alto teor de água (AGUILAR et al., 2015). O processo é altamente recomendado para microencapsulação de compostos bioativos (BENAVIDES et al., 2016). O alginato de sódio é o principal material utilizado no processo de microencapsulação por gelificação iônica. É um biopolímero aniônico natural, extraído de algas marrons, composto por duas estruturas monoméricas: 1,4- $\beta$ -D-manurônicos (M) e 1,4- $\alpha$ -L-gulurônicos (G) (BENAVIDES et al., 2016), e sendo um polímero não tóxico (PAQUES et al., 2014).

Embora a gelificação iônica seja uma técnica simples e rápida, os géis obtidos são porosos, o que pode acelerar a permeação de oxigênio através da matriz ou permitir a liberação de compostos ativos, além de apresentar alta umidade (CALVO et al., 2017). Para contornar estas limitações e melhorar a funcionalidade das microesferas sob a formação de película, propõe-se a utilização de métodos de secagens complementares como a secagem em estufa com circulação de ar e a liofilização, por exemplo.

O processo de secagem influencia na modificação da atividade biológica e nas estruturas físicas dos produtos secos, dependendo das condições do processo tais como temperatura e velocidade do ar de secagem (RODOVALHO et al., 2015). A utilização de agentes carreadores, tais como a maltodextrina, auxilia na proteção dos compostos bioativos durante as secagens, além de maximizar o processo de secagem evitando perdas do material durante o processo.

A secagem em estufa com circulação de ar forçado é um dos principais processos que auxilia na manutenção da qualidade de alimentos, considerada um método convencional (RODOVALHO et al., 2015) e mais simples. Este processo está ligado à transferência de calor e massa, que consiste na remoção da umidade excessiva contida no interior do produto por meio de evaporação, causada por convecção forçada de ar aquecido (GONÇALVES et al., 2016). Outra técnica de secagem é a liofilização, a qual é dividida em três estágios. O primeiro estágio é o congelamento da amostra, onde a água congelada pode se sublimar; a segunda fase é representada basicamente pelo processo de sublimação da água. Após o processo de sublimação, ocorre a terceira etapa que é descrita pela dessorção da água no material seco (secagem secundária) (RAMŠAK et al., 2017). Como o processo de liofilização é controlado e ocorre a temperaturas relativamente baixas, a qualidade do alimento é preservada tornando-o mais estável (FIORAMONTI; RUBIOLO; SANTIAGO, 2017).

A combinação das técnicas de gelificação iônica e secagem dá origem a um produto versátil, possibilitando uma gama maior de aplicações no mercado, ampliando o período de comercialização do produto, facilitando o armazenamento e o transporte e garantindo a qualidade e a estabilização do componente biativo, necessárias para uso como insumo na indústria de alimentos (PESSOA et al., 2011). Portanto, este estudo teve como objetivo desenvolver e caracterizar microesferas contendo suco de tomate via gelificação iônicas produzidas com auxílio de *spray*, e estabilizadas por meio dos processos de secagem via estufa com circulação de ar e liofilização, utilizando-se maltodextrina em diferentes concentrações como material carreador.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Materiais**

O tomate longa vida cultivar Carmem, foi obtido no comércio local da cidade de Lavras, Minas Gerais, Brasil. O alginato de Sódio (Protonal® RF 6650) foi utilizado como material de parede na gelificação iônica e o cloreto de cálcio di-hidrato ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Sigma-Aldrich) como agente de reticulação. A maltodextrina (DE 12-20, Cassava, Rio Grande do Sul, Brasil), foi utilizada como material carreador durante a secagem.

## **2.2 Delineamento experimental**

Os experimentos foram conduzidos em delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial, com três repetições, tendo como fatores avaliados o teor de maltodextrina em quatro níveis (0%, 5%, 10% e 15%) (%m/m) e o tipo de secagem em dois níveis (estufa com circulação de ar e liofilização).

## **2.3 Obtenção microesferas por gelificação iônica**

As microesferas contendo suco de tomate foram produzidas pelo método de gelificação iônica externa pela formação da matriz de alginato de cálcio. O alginato de sódio foi dissolvido no suco de tomate com auxílio de agitação magnética. A solução de suco de tomate contendo o material de parede passou ainda por banho ultrassônico (Unique, modelo US 2800, Brasil) durante 20 minutos para a retirada de ar ocluso. Após, as soluções foram atomizadas com bico pressurizado duplo fluido (modelo MSD 1.0; Labmaq do Brasil, Rio Preto, Brasil) com ajuda de uma bomba peristáltica, a uma vazão de 0,7 L/h, vazão de ar de 30 L.min<sup>-1</sup>. As gotículas formadas, assim que atomizadas, entraram em contato com uma solução de cloreto de cálcio a uma distancia de 15 centímetros. As partículas foram mantidas na solução de cloreto de cálcio durante 20 minutos, a fim de ocorrer à formação das paredes do hidrogel, seguindo com a decantação e lavagem com água destilada das microesferas do suco de tomate. Adicionou-se o agente carreador maltodextrina diluído em água destilada em diferentes concentrações à suspensão de microesferas, conforme Tabela 1, para a posterior realização do processo de estabilização por secagem.

## **2.4 Secagem em estufa com circulação de ar**

O processo de secagem das microesferas com ar circulado foi realizado durante 20 horas com temperatura de secagem de 65 °C até atingir a umidade de equilíbrio. As amostras secas foram então moídas e peneiradas em peneira Mesh 100.

## 2.5 Liofilização

As suspensões das microesferas de tomate foram congeladas em um super congelador e levadas para a câmara de vácuo do liofilizador (Liobras Model L108, São Carlos, Brasil). O tempo médio para liofilizar as amostras foi de 7 dias a  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com pressão de vácuo de 0,98 mbar. As amostras liofilizadas foram então moídas e peneiradas em peneira Mesh 100.

## 2.6 Caracterização microesferas secas

### 2.6.1 Umidade

O teor de umidade das microesferas secas contendo suco de tomate foi determinado pelo método AOAC (2007), onde se registrou a porcentagem da perda de peso em estufa a  $105^{\circ}\text{C}$  até atingir peso constante, e o teor umidade obtido.

### 2.6.2 Teor de carotenoides

As análises foram realizadas em ambiente meia luz e com frascos recobertos. Para determinação dos carotenoides 0,3g de amostra (microesferas antes das secagens e microesferas secas) foi diluída em 3 mL de tampão fosfato resfriado com intuito de facilitar a liberação dos carotenoides das estruturas do tomate e das microesferas. A solução foi transferida para um tubo de centrífuga recoberto com papel alumínio com 3 mL de solução acetona:álcool etílico (1:1). Seguido de uma centrifugação a 3300 rpm por 5 minutos. Foram realizadas 4 lavagens com a mesma solução acetona:álcool etílico, sendo o sobrenadante transferido para um frasco com adição de 10 mL de água destilada e 5 mL de éter de petróleo. O sobrenadante foi transferido para um balão volumétrico recoberto e o volume completado com éter de petróleo.

A leitura foi realizada em espectrofotômetro (Bel Photonics do Brasil, Piracicaba, São Paulo, Brasil), utilizando-se o comprimento de onda, para o licopeno – 470nm. Os resultados foram expressos pela Equação 1. Os carotenoides foram expressos separadamente, onde os carotenoides totais das microesferas estão representados como licopeno.

$$\text{Carotenoide (mg/g)} = \frac{\text{Abs.} \cdot V \text{ (mL)} \cdot 10^6}{A^{-1} \text{ cm} \cdot M \text{ (g)} \cdot 10} \quad (1)$$

Abs = Absorbância espectrofotômetro; V (mL) = Volume da diluição (mL);  $A^{-1}\text{cm}$  = Coeficiente de absorvidade molar do carotenoide em éter de petróleo (3450 – licopeno); M = Peso da amostra (g).

O teor dos carotenoides foi determinada relacionando a quantidade de carotenoides nas microesferas depois das secagens em estufa com circulação de ar e liofilização, em função do teor inicial de carotenoides nas microesferas por gelificação iônica, expressos pela Equação 2.

$$RE = \frac{\% \text{Carotenoides Microesferas Secas}}{\% \text{Carotenoides Microesferas antes Secagens}} \cdot 100 \quad (2)$$

## 2.7 Análise de cor

A análise de cor foi realizada utilizando um Colorímetro (marca Konica Minolta, modelo CM 5, Japão). O instrumento foi padronizado contra superfícies branca e preta antes das medições. As medidas de cor foram realizadas em triplicadas para cada amostra. Os atributos de cor das amostras foram expressos com a determinação dos parâmetros  $L^*$  luminosidade,  $C^*$  croma e  $h^\circ$  tonalidade.

## 2.8 Distribuição do tamanho de partícula

A distribuição do tamanho de partícula foi determinada usando um instrumento de difração de luz laser (Mastersizer 3000, modelo Hydro 3000 MU, Malvern Instruments, Malvern, Reino Unido). Uma pequena amostra de pó foi suspensa em água destilada sob agitação e a distribuição de tamanho de partícula foi determinada. O diâmetro médio  $d_{(4,3)}$  foi medido. O parâmetro que informa a heterogeneidade da distribuição de tamanho (span) foi calculado a partir de Equação 3.

$$\text{Span} = \frac{(d_{(0,9)} - d_{(0,1)})}{d_{(0,5)}} \quad (3)$$

Onde  $d_{(0,9)}$ ,  $d_{(0,5)}$  e  $d_{(0,1)}$  são os diâmetros equivalentes em 90%, 50% e 10% de volume acumulado.

## **2.9 Higroscopicidade**

A higroscopicidade das microesferas secas foi determinada segundo método descrito por Cai e Corke (2000). Aproximadamente 1 g do material seco foi colocado em um recipiente e disposto em dessecadores contendo solução saturada de NaCl, que corresponde a 75% de umidade ar, e acondicionado em BOD a 25°C. Durante 14 dias a amostra foi pesada e a quantidade de massa de água adsorvida foi determinada e expressa em g de água/100g de produto.

## **2.10 Análises estatísticas**

A análise estatística dos valores dos parâmetros físico-químicos das microesferas foi realizada utilizando os *softwares* Statistica (ver. 8, Stat Soft. Inc., Tulsa, EUA) e o Microsoft Excel 2010. As diferenças entre os valores médios obtidos foram examinadas por meio de teste de Tukey em nível de 5% de probabilidade ( $p < 0,05$ ).

# **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## **3.1 Teor de umidade**

O teor de umidade é uma propriedade importante de pós secos e granulados que está relacionado à eficiência de secagem e desempenha um papel importante na determinação da fluidez e armazenamento de partículas. Os resultados obtidos para umidade das microesferas secas estão apresentados na Tabela 2. A umidade das microesferas secas em estufa com circulação variou de 1,60% a 3,74%, sendo que para os materiais liofilizados obtiveram-se teores de umidade de 1,33% a 3,24%.



Tabela 1- Médias e desvio padrão da umidade das microesferas secas.

Tratamentos	Umidade	
	(%)	
	Estufa	Liofilização
0% maltodextrina	3,74±0,22 <sup>aA</sup>	3,24±1,34 <sup>aA</sup>
5% Maltodextrina	2,43±0,37 <sup>bA</sup>	2,33±0,34 <sup>bA</sup>
10% Maltodextrina	2,30±0,67 <sup>bA</sup>	2,10±0,23 <sup>bA</sup>
15% Maltodextrina	1,60±0,89 <sup>cA</sup>	1,33±0,35 <sup>cA</sup>

<sup>a,b,c</sup>Médias seguidas por letras diferentes diferem entre si significativamente ( $p < 0,05$ ). Sendo que letras minúsculas se referem a diferença entre médias para um mesmo método de secagem e letras maiúsculas refere-se a diferença entre médias para um mesmo teor de maltodextrina.

A adição de maltodextrina resultou na redução da umidade das amostras secas em ambos os processos de secagens, o aumento da concentração do material carreador foi proporcional à redução da umidade. A maior perda de água durante as secagens na presença de maltodextrina pode estar atribuída à maior quantidade de sólidos presentes na suspensão de microesferas inicial. Resultados semelhantes foram observados por Oliveira, Costa e Afonso (2014), onde a utilização de maltodextrina resultou na diminuição do teor de umidade de polpas de cajás liofilizadas. Tonon, Freitas e Hubinger (2015) confirmaram que a presença de maltodextrina durante a secagem de alimentos ocasiona redução da umidade.

As técnicas de secagens não influenciaram significativamente ( $p > 0,05$ ) no teor de umidade final. As secagens das microesferas juntamente com o material carreador realizada em estufa com circulação e por meio da liofilização, apresentaram-se eficientes na redução do teor de umidade das amostras, sendo os valores obtidos considerados baixos e assim os pós obtidos pelas técnicas de secagens podem ser considerados seguros.

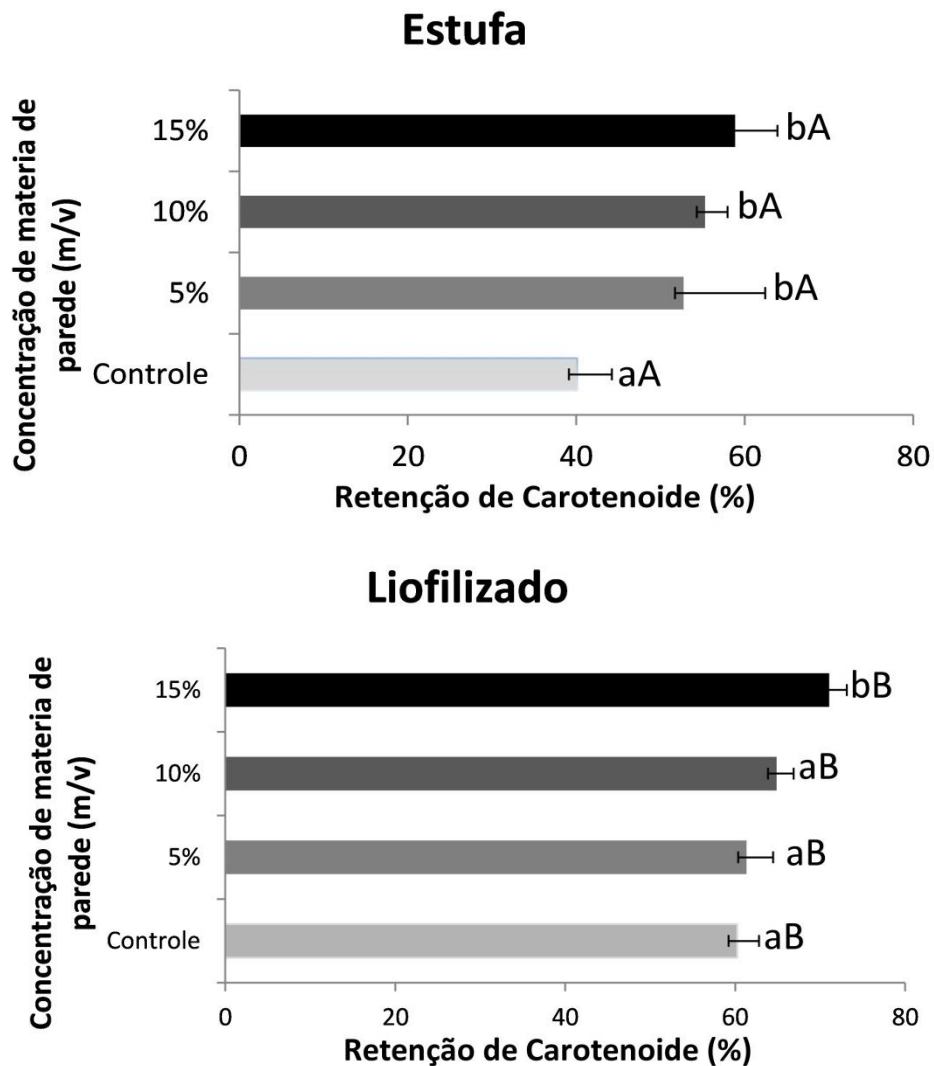
### 3.2 Teor de carotenoides

Os resultados de retenção dos carotenoides obtidos pela utilização dos diferentes métodos de secagens em estufa e por liofilização, com diferentes teores de maltodextrina são mostrado na Figura 1. A retenção de carotenoides foi influenciada de forma significativa pelo teor de maltodextrina. Para as microesferas secas por meio da técnica de liofilização a retenção de licopeno foi maior na presença de 15% do material carreador, os demais

tratamentos não se diferiram significativamente. Por outro lado, o uso da secagem com circulação de ar favoreceu menor retenção de carotenóides na ausência do material carreador, sendo os demais tratamentos, significativamente iguais.

Os materiais de parede ou carreadores são obstáculos físicos que podem diminuir os efeitos do calor, umidade, oxigênio e luz, assim o aumento da sua concentração ocasiona maior proteção de compostos bioativos durante o processo de secagem (KHAZAEI et al., 2014). A maltodextrina oferece excelente proteção aos materiais encapsulados além de apresentar a vantagem de ter custo baixo (FERNANDES; BORGES; BOTREL, 2014).

Figura 1- Retenção de carotenoides (% de microesferas) em relação aos diferentes métodos de secagem.



<sup>a,b</sup> Valores com letras diferentes não diferem entre si significativamente ( $p < 0,05$ ). Letras maiúsculas indicam tipo de secagem e minúsculas as diferentes concentrações do material de parede

Os métodos de secagens utilizados para a estabilização das microesferas apresentaram diferença entre si ( $p < 0,05$ ) para os valores de retenção de carotenóides. O uso da secagem em estufa com circulação de ar provocou maiores perdas de licopeno quando comparado aos tratamentos liofilizados, em qualquer teor de maltodextrina utilizado (FIGURA1). Os resultados indicam que o processo de secagem influencia de forma significativamente na maior ou menor proteção de compostos sensíveis como o licopeno. Além disso, os teores de agentes carreadores devem ser definidos também em função do processo utilizado.

A oxidação desempenha um papel importante na degradação dos carotenoides. O oxigênio pode ficar preso dentro da matriz durante a secagem, podendo contribuir para a oxidação primária dos carotenoides. Compostos como carotenoides são liberados de dentro das células quando são submetidos ao aquecimento brando e sofrem degradação com o aumento do tempo de exposição ao calor e também de altas temperaturas (RUTZ et al., 2016). Além disso, essas moléculas podem sofrer oxidação sendo rapidamente transformadas em outros compostos (KHAZAE et al., 2014). Já o processo de liofilização permite remoção do conteúdo de água conservando as demais qualidades físico-químicas dos alimentos. A liofilização é um processo de desidratação de produtos em condições específicas de pressão e temperatura. Como é uma técnica realizada a baixa temperatura e ausência do ar atmosférico, permite que as propriedades químicas e sensoriais praticamente não se alterem (MORAIS et al., 2016).

Menezes et al. (2016), estudaram o pó da acerola verde (*Malpighia Emarginata* D.C.) obtido em estufa por circulação de ar e por liofilização determinando as concentrações da vitamina C e de carotenoides. Obtiveram resultados semelhantes, onde ocorreu maior proteção durante a liofilização e, conseqüentemente, teores maiores tanto para a vitamina C quanto para os carotenoides foram alcançados. Sogi et al. (2015), determinaram compostos fenólicos absolutos, carotenoides e propriedades antioxidantes de cubos de manga por diferentes técnicas de secagem onde a liofilização foi a mais eficiente na proteção dos compostos bioativos.

### **3.3 Análise de coloração**

Os resultados da análise de coloração das microesferas secas obtidas pelos diferentes métodos de secagens e teores de material carreador estão expressos na Tabela 2 e na figura 2. A coloração pode estar relacionada à presença de carotenoides e, conseqüentemente, a

alteração nos parâmetros de cor pode indicar maior ou menor estabilidade dos carotenoides (PELISSARI et al., 2015). Na liofilização, as microesferas obtidas na presença de maltodextrina foram aquelas que apresentaram maior luminosidade ( $L^*$ ), indicando que o produto ficou mais claro, não apresentando diferença significativa ( $p > 0,05$ ) entre os teores do material carreador. Já o pó que apresentou menor valor de luminosidade foi o controle sem a presença de maltodextrina, apresentando diferença estatística dos demais tratamentos ( $p < 0,05$ ).

Figura 2- Microesferas secas obtidas pelos diferentes métodos de secagens e concentrações de materiais.



Fonte do autor (2017).

Tabela 2 - Parâmetros obtidos da análise de cor em relação os diferentes métodos de secagens.

Tratamentos	L*		C*		°h	
	Estufa	Liofilização	Estufa	Liofilização	Estufa	Liofilização
Controle	33,44±0,47 <sup>aA</sup>	48,29± 1,55 <sup>aB</sup>	35,69±0,66 <sup>aA</sup>	35,66±0,3 <sup>aA</sup>	37,02±1,28 <sup>aA</sup>	33,14±0,55 <sup>aA</sup>
5% Maltodextrina	50,66±3,33 <sup>bA</sup>	68,17±0,6 <sup>bB</sup>	28,17±2,4 <sup>bA</sup>	27,21±0,91 <sup>bA</sup>	33,14±3,1 <sup>aA</sup>	37,23±1,28 <sup>aA</sup>
10% Maltodextrina	53,8± 0,62 <sup>bA</sup>	69,52±0,76 <sup>bB</sup>	26,23±0,69 <sup>bA</sup>	24,04±0,25 <sup>bA</sup>	33,23±3,01 <sup>aA</sup>	37,86±0,34 <sup>aA</sup>
15% Maltodextrina	58,71±0,25 <sup>cA</sup>	71,28±0,79 <sup>bB</sup>	26,25±0,92 <sup>bA</sup>	19,66±0,62 <sup>cA</sup>	36,17±1,19 <sup>aA</sup>	35,89±0,81 <sup>aA</sup>

<sup>a,b,c</sup> Médias seguidas de letras diferentes diferem entre si significativamente ( $p < 0.05$ ). Sendo que letras minúsculas se referem a diferentes proporções de Maltodextrina para um mesmo método de secagem e letras maiúsculas refere-se a diferentes métodos de secagens para uma mesma formulação.

Os resultados obtidos para a secagem realizada em estufa apresentaram comportamento semelhante à liofilização, onde pó com maior luminosidade foi o com a presença de 15% de material carreador diferindo estatisticamente ( $p < 0,05$ ) dos demais, e onde o produto mais escuro e com menor luminosidade foi àquele proveniente do tratamento controle. Os métodos de secagens apresentaram interferência na luminosidade das amostras, onde se verificou diferença entre si ( $p < 0,05$ ) sendo que materiais menos luminosos foram obtidos na secagem em estufa.

Em relação à cromaticidade que define a intensidade e o grau de saturação. Foi possível notar comportamentos semelhantes quando submetido a ambas as técnicas de secagens, não apresentando diferença entre si ( $p > 0,05$ ). Por outro lado, a presença do material carreador modificou os valores de cromaticidade dos pós significativamente. Os tratamentos que apresentaram menores valores foram os produtos secos na presença de maltodextrina. O tratamento com coloração menos intensa e com menor saturação de cor foi obtido quando submetido à secagem por liofilização. As amostras que apresentaram maiores valores para o parâmetro de cromaticidade foram os controles tanto da secagem em estufa como na liofilização, e assim, apresentaram diferença estatística das demais amostras ( $p < 0,05$ ). Dessa forma, os pós com maiores intensidades de cor foram os produzidos sem adição de maltodextrina

Outro parâmetro avaliado foi o ângulo da cor, ângulo de tonalidade ou ângulo de Hue ( $h^\circ$ ). Em todas as concentrações dos dois métodos de secagens utilizados não houve diferença significativa ( $p > 0,05$ ) em relação ao ângulo da cor, apresentando valores bem semelhantes.

Estes resultados são consistentes com relatórios anteriores sobre as mudanças de cor de materiais ricos em carotenoides secos como tomates, cenouras e mangas. Os resultados sugerem que o uso de métodos de secagem influencia na qualidade final da cor. O escurecimento das microesferas secas obtidas pelo suco de tomate pode ser devido à degradação dos carotenoides, o que modifica a cor típica do tomate (HEREDIA et al., 2010). Esse fator não foi observado, onde os tratamentos controles obtiveram menores níveis de retenção dos carotenoides. Deve ser considerado ainda, o escurecimento causado pela reação de Maillard, que ocorre quando há aquecimento de açúcares em presença de proteína (MUTSOKOTI et al., 2017).

Samoticha, Wojdylo e Lech (2016), analisaram a estabilidade de antocianinas presentes em *chokeberry* através da coloração em diferentes métodos de secagens. Verificou-se que com o aumento do tempo e as temperaturas, os valores dos parâmetros aumentaram

também. Assim, observou-se a intensificação e aumento da contribuição da cor roxa durante a secagem. A secagem em estufa apresentou vários efeitos sobre a coloração das frutas, e resultou na maior intensidade da cor em relação às frutas liofilizadas. Darvishi et al. (2017), concluíram que a liofilização é uma técnica eficiente na proteção da coloração de frutas.

### **3.4 Distribuição do tamanho de partícula**

O tamanho médio das partículas e a distribuição do tamanho são propriedades revelantes na determinação do grau de interação entre partículas em si e entre as partículas e o líquido circundante, uma vez que o tamanho de partícula pode afetar a fluidez, compressibilidade e tendência de segregação do pó (BRETERNIT et al., 2017).

Analisando os diâmetros médios das partículas; ( $D_{3,2}$ ) diâmetro de Sauter e o diâmetro médio de Brouckere ( $D_{4,3}$ ), apresentados na Tabela 3, pode-se observar que, com relação às técnicas de secagens, houve diferença significativa entre os valores, onde, de forma geral, menores partículas foram obtidas pela secagem em estufa com circulação de ar. Os tamanhos das microesferas secas em ambos os métodos variou de acordo com a presença e a concentração do material carreador. A presença de maltodextrina resultou em pós com distribuição de tamanho maior onde foi proporcional o aumento da concentração do material carreador com o aumento do tamanho do material seco. As menores partículas foram resultantes dos tratamentos controles em ambas as técnicas de secagens, diferindo-se estatisticamente das demais amostras ( $p < 0,05$ ), sendo as maiores partículas obtidas pelos tratamentos com 15% de material carreador.

Tabela 3 - Médias e desvios padrão para diâmetro médio do tamanho das partículas (D3,2) diâmetro de Sauter, (D4,3) diâmetro médio de Brouckere e a homogeneidade descrita pelo span.

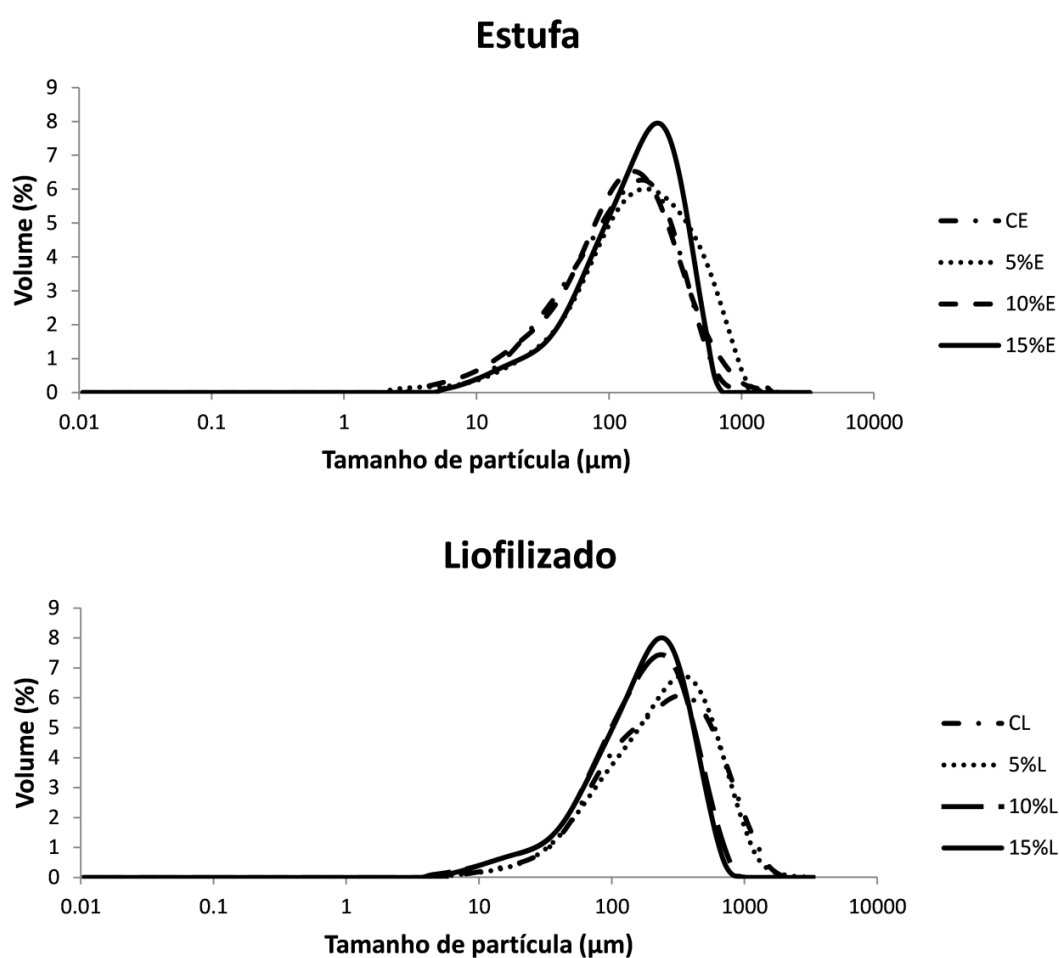
Tratamentos	D <sub>3,2</sub> ( $\mu\text{m}$ )		D <sub>4,3</sub> ( $\mu\text{m}$ )		Span	
	Estufa	Liofização	Estufa	Liofização	Estufa	Liofização
Controle	62,2 $\pm$ 0,76 <sup>aA</sup>	82,4 $\pm$ 0,89 <sup>aB</sup>	190,2 $\pm$ 0,89 <sup>aA</sup>	202,8 $\pm$ 0,78 <sup>aB</sup>	2,51 $\pm$ 0,34	2,02 $\pm$ 0,18
5% Maltodextrina	70,2 $\pm$ 0,34 <sup>bA</sup>	89,6 $\pm$ 0,88 <sup>bB</sup>	235,8 $\pm$ 0,63 <sup>bA</sup>	209,4 $\pm$ 0,81 <sup>bB</sup>	2,4 $\pm$ 0,22	2,2 $\pm$ 0,99
10% Maltodextrina	71,74 $\pm$ 0,67 <sup>bA</sup>	123,6 $\pm$ 1,56 <sup>cB</sup>	246,8 $\pm$ 0,6 <sup>bA</sup>	310,4 $\pm$ 1,23 <sup>cB</sup>	2,21 $\pm$ 0,45	1,95 $\pm$ 0,79
15% Maltodextrina	72,4 $\pm$ 0,63 <sup>bA</sup>	125,4 $\pm$ 0,34 <sup>cB</sup>	258,8 $\pm$ 0,55 <sup>cA</sup>	314,2 $\pm$ 0,25 <sup>cB</sup>	2,63 $\pm$ 0,56	2,42 $\pm$ 0,45

<sup>a,b,c</sup> Médias seguidas de letras diferentes diferem entre si significativamente ( $p < 0.05$ ). Sendo que letras minúsculas se referem a diferentes proporções de Maltodextrina para um mesmo método de secagem e letras maiúsculas refere-se a diferentes métodos de secagens para uma mesma formulação.



A Figura 2 ilustra as curvas de distribuição do tamanho das partículas obtidas para todos os tratamentos. A análise do perfil de distribuição do tamanho de partículas das microesferas, em ambas as secagens, demonstra uma distribuição monomodal, sugerindo uma distribuição uniforme de partículas. O span que estabelece o espalhamento das partículas foi menor que 2,65 para as amostras secas em estufa e menor que 2,45 para o material liofilizado, indicando uma boa homogeneidade na distribuição do tamanho das amostras (FERNANDES; BORGES; BOTREL, 2014).

Figura 3 - Distribuição do tamanho de partículas das microesferas produzidas nas diferentes secagens.



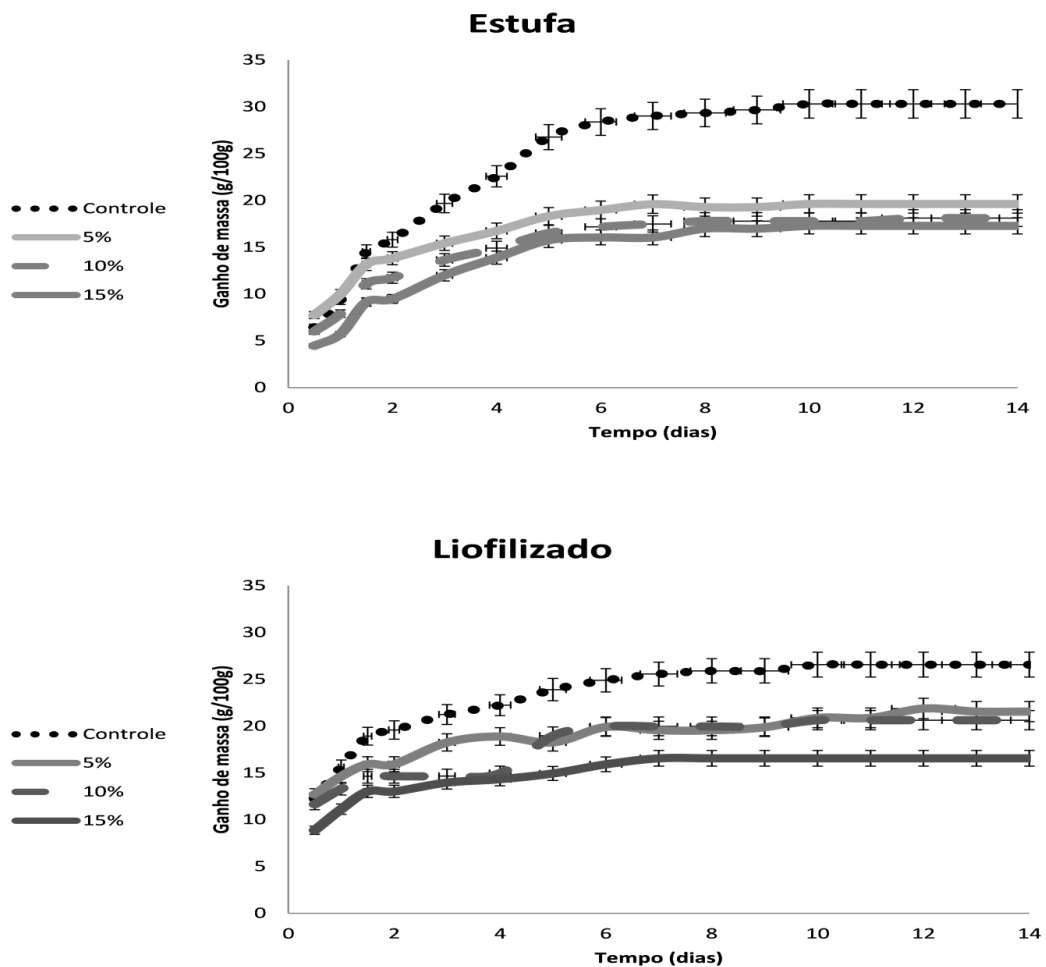
Verifica-se que o tamanho das microesferas secas em ambas as técnicas de secagens foi influenciado pela presença de maltodextrina em todas as concentrações, onde se obteve maiores tamanhos para estes tratamentos. Dentre os diferentes tipos de secagens, as amostras liofilizadas apresentaram maiores diâmetros. Por ser formada por partículas de menor tamanho, esta faixa apresenta maior área superficial, o que significa mais sítios de adsorção

disponíveis. O aumento da massa também promoveu um aumento na eficiência do processo (MEDEIROS et al., 2013).

### 3.5 Higroscopicidade

O conhecimento sobre o comportamento higroscópico de produtos secos em relação à absorção de água é um fator essencial, uma vez que a presença de água pode influenciar na oxidação dos compostos e na aglomeração dos pós. É importante nos projetos dos sistemas de secagens, manuseio, armazenagem, embalagem e transporte e na modelagem da longevidade dos alimentos (SILVA et al., 2015). Os valores de higroscopicidade dos pós, ao longo do tempo de estocagem, obtidos pela secagem em estufa com circulação de ar forçado e liofilizados são expressos pela Figura 3.

Figura 4 - Curva cinética de ganho de umidade em relação ao tempo (25°C e 75%UR) e valores da higroscopicidade.



Pode-se observar que em ambos os métodos de secagem os tratamentos com a utilização da maltodextrina produziram pós menos higroscópicos, sendo que o aumento da concentração do material carreador promoveu redução da higroscopicidade das amostras, mais evidente para as microesferas secas em liofilizador. Os menores níveis de absorção de água foram obtidos pela utilização da concentração 15% de maltodextrina, sendo a maior concentração dentre os tratamentos, onde se observa uma absorção de  $17,28 \text{ g} \cdot 100^{-1}$  para pós secos em estufa e  $16,55 \text{ g} \cdot 100^{-1}$  para os materiais liofilizados, após 14 dias. O maior teor de umidade para o alginato puro pode ser atribuído à maior interação da água em torno dos constituintes do polímero ( $-\text{COO}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ), que são os monômeros que formam os ácidos que formam o alginato de sódio (XIAO; LIM; TONG, 2012). Com a presença da maltodextrina, a interação pode ser menor, diminuindo absorção de água, por apresentar menor número de grupos hidrofílicos.

A absorção de água está diretamente correlacionada com a estrutura química e características dos materiais. Este comportamento se deve ao fato de a maltodextrina ser um material de baixa higroscopicidade e confirma a eficiência do seu uso como agente carreador no sentido de reduzir a higroscopicidade dos produtos desidratados. A adição de maltodextrina nos tratamentos de secagens pode ter reduzido a influência dos compostos do tomate como os açúcares simples e os ácidos orgânicos, sendo que estes constituintes apresentam características de serem altamente higroscópicos. O aumento da concentração de maltodextrina resulta em um pó menos higroscópico, o que aumenta a estabilidade (FERRARI; GERMER; AGUIRRE; 2012).

É possível concluir que os pós que mais absorveram água foram os tratamentos controles de ambas as técnicas de secagens, onde os valores de absorção foram  $30,4 \text{ g} \cdot 100^{-1}$  e  $26,55 \text{ g} \cdot 100^{-1}$  respectivamente, para secagem em estufa e para a liofilização, aos 14 dias de estocagem. Em ambos os tratamentos controles foi possível observar a aglomeração dos pós em função de se tornarem pegajosos com o tempo, esse fato é resultante principalmente do aumento da umidade do material, que também ocasiona o abaixamento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), sendo que essa condição é indesejável para materiais secos. O aumento da umidade leva conseqüentemente à diminuição da  $T_g$ , e as características dos materiais podem ser alteradas. Materiais que apresentam valores de  $T_g$  mais altos são mais estáveis durante o armazenamento (FERNANDES et al., 2014).

XIAO; LIM; TONG (2012) observaram o mesmo comportamento para filmes desenvolvidos a partir do alginato de sódio. SANTOS et al. (2015), estudaram o

comportamento do alginato de sódio, juntamente com outros materiais de parede na microencapsulação de xilitol por coacervação complexa, e concluíram que a adição de maltodextrina resulta na diminuição da absorção de água.

#### **4 CONCLUSÃO**

A adição da maltodextrina nas secagens das microesferas contendo suco de tomate apresentou efeito significativo e relevante. Foram observados maiores teores de carotenoides nas concentrações mais elevadas do material carreador. Além disso, a adsorção de água pelas microesferas foi alterada e reduzida na presença de maltodextrina. As microesferas secas tenderam a adsorver menos água com a maltodextrina em sua formulação, ao longo do tempo de estocagem.

As partículas secas obtidas de ambos os processos de secagem apresentaram características relevantes, sendo que o processo de liofilização promoveu melhor retenção de carotenoides, visto que esse é um processo de secagem que permite remoção do conteúdo de água livre do produto, sem grandes elevações de temperatura e, conseqüentemente, com menor interferência nas qualidades físico-químicas do produto.

Diante dos resultados obtidos pode-se concluir que ambos os processos de secagem podem ser aplicados para a estabilização de microesferas de alginato contendo suco de tomate, no entanto, recomenda-se o uso de materiais carreadores no processo de secagem, como no caso da maltodextrina. A disponibilização deste produto, em forma estável, pode assim, aumentar a gama de aplicação de micropartículas ricas em carotenoides como ingredientes para formulações alimentícias.

## REFERÊNCIAS

AGUILAR, K. C.; TELLO, F.; BIERHALZ, A. C. K.; ROMO, MA. G. G.; FLORES, H. E. M.; GROSSO, C. R. F.. Protein adsorption onto alginate-pectin microparticles and films produced by ionic gelation. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 154, p. 17–24, 2015.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS – AOAC. **Official methods of analysis**. 17<sup>th</sup> ed. Maryland; AOAC, 2007.

BENAVIDES; S.; CORTÉS, P.; PARADA, J.; FRANCO, W.. Development of alginate microspheres containing thyme essential oil using ionic gelation. **Food Chemistry**, Barking, v. 204, p. 77–83, 2016.

BRETERNITZ, N.R.; FIDELIS, C.H.V.; SILVA, V.M.; EBERLIN, M.N.; HUBINGER, M. D. Volatile composition and physicochemical characteristics of mussel ( *Perna perna* ) protein hydrolysate microencapsulated with maltodextrin and n-OSA modified starch. **Food and Bioproducts Processing**, Georgia, v. 105, n. 2009, p. 12–25, 2017.

CAI, Y.Z.; CORKE, H. Production and properties of spray-dried *Amaranthus* betacyanin pigments. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 65, n. 7, p.124-125, 2000.

CALVO T. R. A.; BUSCH V. M.; SANTAGAPITA P. R. LWT - Food Science and Technology Stability and release of an encapsulated solvent-free lycopene extract in alginate-based beads. **LWT Food Science and Technology**, Oxford, v. 77, p. 406–412, 2017.

COYAGO-CRUZ, E.; CORELL, M.; MORIANA, A.; HERNANZ, D.; STINCO, C. M.; MELÉNDEZ-MARTÍNEZ, A. J. Effect of the fruit position on the cluster on fruit quality, carotenoids, phenolics and sugars in cherry tomatoes (*Solanum lycopersicum* L.). **Food Research International**, Misore, v.89, p. 223 - 225, 2017.

JAIN, A.; THAKUR, D., GHOSHAL, G., KATARE, O. P., SHIVHARE, U. S. Microencapsulation by Complex Coacervation Using Whey Protein Isolates and Gum Acacia : An Approach to Preserve the Functionality and Controlled Release of  $\beta$  -Carotene. **Food Bionprocess Technology**, v. 8, n. 8, p. 1635–1644, 2015.

KHAZAEI, K.M.; JAFARI, S.M; GHORDANI, M. KAKHKI, A. . Application of maltodextrin and gum Arabic in microencapsulation of saffron petal ' s anthocyanins and evaluating their storage stability and color. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 105, p. 57–62, 2014.

MEDEIROS, T.C.; MARTINS, F.C.C.; NASCIMENTO, R.F.; GOMES, M. G. Estudo das Propriedades do Pseudofruto do Cajueiro na Adsorção de Cr ( VI ). **Orbital: The Eletronic Journal of Chemistry**, v. 5, n. 3, 2013.

MENEZES, A. R. V.; Antenor, S. J.; Hilton, L. L. C.; Dyalla, R.; SAMPAIO, D. D. Estudo comparativo do pó da acerola verde (*malphigia emarginata* d.c) obtido em estufa por circulação de ar e por liofilização. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.11, n.1, p.1-8, 2016.

MORAIS ROCHELLE, A.; PONTES, F.; CALVO, G.H.; MEDEIROS, G.J. Freeze-drying of emulsi fi ed systems : A review. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 503, p. 102–114, 2016.

MUTSOKOTI, L.; PANOZZO, A.; TONGONYA, J.; KEBEDE, B. T.; LOEY, A. V.; HENDRICKZ, M. Carotenoid stability and lipid oxidation during storage of low-fat carrot and tomato based systems. **LWT - Food Science and Technology**, Oxford, v. 80, p. 470–478, 2017.

OLIVEIRA, G.S.; COSTA, J.M.C.; AFONSO, M.R.A. Caracterização e comportamento higroscópico do pó da polpa de cajá liofilizada. **Revista Brasileira Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.8, n.10, p.1059-1064, 2014.

PAQUES, J.P; SAGIS, L.M.C.; RIJIN, C.J.M.V; LINDEN, E. V. D. Nanospheres of alginate prepared through w / o emulsi fi cation and internal gelation with nanoparticles of CaCO 3. **Food Hydrocolloids**, Cambridge, v. 40, p. 182–188, 2014.

PELISSARI, J.R.;SOUZA, V.B.; PIGOSO, A.A.; TULINI, F.L.; THOMAZINI, M.; RODRIGUES, C.E.C.; URBANO,A.; FAVARO-TRINDADE ,C.S.. Production of solid lipid microparticles loaded with lycopene by spray chilling : Structural characteristics of particles and lycopene stability. **Food and Bioproducts Processing**, v. 98, p. 86–94, 2015.

PESSOA, D. S. T.; AMARAL, M. E.; DUARTE, M. M.; CAVALCANTI, E. R. M.; MATA, F. F. G. Avaliação sensorial de goiabas passas obtida por técnicas combinadas de desidratação osmótica e secagem. **Holos**, v. 4, p. 137–147, 2011.

RAMŠAK, M. ; RAVNIK, J.; ZADRAVEC, M.; HRIBERŠEK, J. I. M. Freeze-drying modeling of vial using BEM. **Engineering Analysis with Boundary Elements**, v. 77, p. 145–156, 2017.

RASCÓN, M.P.; BERISTAIN, C.I; GARCÍA, H.S.; SALGADO, M.A. Carotenoid retention and storage stability of spray-dried encapsulated paprika oleoresin using gum Arabic and Soy protein isolate as wall materials. **LWT - Food Science and Technology**, Oxford, v. 44, n. 2, p. 549–557, 2011.

RODOVALHO, R.S.;SILVA, H.W.; SILVA, I.L.; ROSETTO, C. A. V. Kinetic drying of pepper grains bode. **Global Science and Technology**, v. 8, n. 2, p. 128–142, 2015.

RUTZ, J.K.; BORGES, C.D.; ZAMBIAZI, R.C.; ROSA, C.G.; SILVA, M. M. Elaboration of microparticles of carotenoids from natural and synthetic sources for applications in food. **Food Chemistry**, Barking,v. 202, p. 324–333, 2016.

SAMOTICHA, J.; WOJDYŁO, A.; LECH, k.. The influence of different the drying methods on chemical composition and antioxidant activity in chokeberries. **LWT-Food Science and Technology**, Oxfrod, v. 66, p. 484-489, 2016.

SANTOS, M.G.; BOZZA, F.T.; THOMAZINI, M.; FAVARO-TRINDADE, C. S. Microencapsulation of xylitol by double emulsion followed by complex coacervation. **Food Chemistry**, Barking, v. 171, p. 32–39, 2015.

SILVA, H.M.; COSTA, L.M.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D.E.C.; SOARES, R.S.; VALE, L. S. R. Higroscopicidade das sementes de pimenta ( *Capsicum chinense* L.). **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 8, p. 780–784, 2015.

SOGI, D. S.; PAL, D.; OBEROI, S.; CASTELY, V.G.Utilization of watermelon pulp for lycopene extraction by response surface methodology. **Food Chemistry**, Barking, v. 232, p. 316–321, 2017.

TONON, R.V.; FREITAS, S.S.; HUBINGER, M.D. Spray drying of açai (*euterpe oleraceae* mart.) juice: effect of inlet air temperature and type of carrier agent. **Journal of Food Processing and Preservation**, v.35, p.691-700, 2015.

XIAO Z.; LIN W.; TONG G. A review of the preparation and application of flavour and essential oils microcapsules based on complex coacervation technology. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Oxford, v. 94, p. 1482–1494, 2014.

ZHOU, X. R.; RIEDIGER, X. Z.; ROC, W. Y.; YAN, D.; ÁVILA, M. R.; HHUI. Y. T.; FLRES. J. L.; THOMAZ. W. T.; LIU, L. Arabidopsis OR proteins are the major posttranscriptional regulators of phytoene synthase in controlling carotenoid biosynthesis. **PNAS**, v. 112, n. 11, p. 1–6, 2015.