



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# **Determinação das condições críticas de armazenamento de micropartículas de antocianinas da jabuticaba**

*Autor: Bruna da Silva Plachi*

*Orientadora: Ligia Damasceno Ferreira Marczak*

*Coorientadoras: Ana Cardinale Pereira Souza*

*Naira Poerner Rodrigues*



## Sumário

Sumário	iii
Agradecimentos	v
Resumo	vii
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xi
Lista de Símbolos, Abreviaturas e Siglas	xiii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Jaboticaba	3
2.1.1 Antocianinas	4
2.2 Microencapsulação	5
2.2.1 Métodos	6
2.2.2 Materiais de parede	6
2.3 Umidade e atividade de água	7
2.4 Isotermas de sorção	8
2.4.1 Modelagem matemática	9
2.5 Temperatura de transição vítrea	10
3 Materiais e Métodos	13
3.1 Matéria prima	13
3.2 Quantificação do teor de fenólicos totais e antocianinas monoméricas	13
3.3 Determinação da atividade de água e da umidade de equilíbrio	14
3.4 Modelagem matemática das isotermas de sorção	15
3.5 Determinação da temperatura de transição vítrea	16
3.6 Determinação da solubilidade	16
3.7 Análise colorimétrica	16
3.8 Análise estatística	17
4 Resultados e Discussões	19
4.1 Quantificação do teor de fenólicos totais e antocianinas monoméricas	19
4.2 Determinação experimental das isotermas de sorção	20
4.3 Modelagem das isotermas de sorção	22
4.4 Obtenção das condições críticas de armazenamento	24
4.5 Análise de solubilidade	29
4.6 Análise colorimétrica	30
5 Conclusão e Trabalhos Futuros	33
6 Referências	35



## **Agradecimentos**

Gostaria de agradecer a todos que de alguma maneira contribuíram para o andamento deste trabalho e que estiveram presentes durante esses anos de faculdade.

Primeiramente para meus pais, Marcelo e Miriam, responsáveis por toda minha base pessoal e educacional, que me proporcionaram as melhores oportunidades e sempre estiveram ao meu lado.

Ao meu irmão Rafael, que com sua alegria incessante, sempre me deu força para seguir em frente.

Ao meu namorado Patrick, por todo carinho, apoio e paciência durante todos esses anos de faculdade.

A todos meus tios, tias, primos, primas e familiares queridos que sempre me apoiaram e acreditaram no meu potencial.

À minha avó Julia pelo carinho e dedicação.

Às minhas primas e melhores amigas Liana Carolina e Cássia Juliane, que por muitas vezes tiveram que escutar que eu não tinha tempo, e mesmo assim sempre estiveram comigo.

À Ana e à Naira, que estavam sempre dispostas a me orientar, atender, ensinar e ajudar em tudo que fosse necessário.

À professora Ligia, pelo apoio e orientação neste trabalho.

Finalmente cheguei ao final desta longa jornada!



## Resumo

A jabuticaba, fruta nativa brasileira, é muito consumida na forma de sucos ou geleias e, durante o processamento, a casca e as sementes são descartadas. Esse resíduo contém uma alta quantidade de nutrientes e compostos bioativos, como as antocianinas. Devido à sua cor acentuada e suas propriedades antioxidantes, esses compostos vem sendo estudados para ser empregado na indústria de alimentos e farmacêutica; entretanto, as antocianinas são instáveis e degradam facilmente quando expostas à luz e ao oxigênio. Uma alternativa para evitar a degradação destes compostos é a microencapsulação, ou seja, o recobrimento com um material protetor denominado material de parede. O objetivo desse trabalho foi determinar as condições críticas de armazenamento de micropartículas de antocianinas produzidas com diferentes materiais de parede e avaliar a solubilidade dessas micropartículas em diferentes sistemas alimentares. As micropartículas de antocianinas avaliadas nesse estudo foram previamente preparadas em um trabalho anterior e correspondem a quatro diferentes formulações resultantes do emprego de maltodextrina, pectina e proteína isolada de soja como material de parede. No presente estudo, as condições críticas de armazenamento das micropartículas foram determinadas utilizando a isoterma de sorção e a temperatura de transição vítrea. As isotermas de sorção foram obtidas através do método higroscópico na temperatura de 25 °C com as seguintes umidades relativas: 11 %, 33 %, 58 %, 75 %, 84 % e 97 %. As isotermas de sorção obtidas experimentalmente foram ajustadas a partir de oito modelos propostos na literatura: BET, GAB, Oswin, Henderson, Chung-Pfost, Smith, Peleg e Halsey. Os modelos de GAB e Henderson apresentaram os melhores resultados, considerando o erro relativo médio e o coeficiente de variação para as quatro diferentes formulações. As temperaturas de transição vítrea foram determinadas através da análise térmica por calorimetria diferencial exploratória em cada uma das amostras de micropartículas de antocianinas, previamente utilizada na determinação de isoterma. A formulação contendo maltodextrina pura como material de parede apresentou os menores valores críticos de umidade relativa de equilíbrio e de conteúdo de água onde as micropartículas puderam ser armazenadas e expostas sem ocorrência de alterações estruturais. Por fim, a solubilidade das micropartículas foi avaliada utilizando água e dois meios alimentícios complexos - suco de uva e leite - a fim de verificar a possibilidade de seu uso na indústria. Após a solubilização em cada um dos meios também foi realizada a determinação da cor em colorímetro usando a escala CIELAB. As micropartículas de todas as formulações foram mais solúveis em meios multicomponentes (leite) e com pH ácido (suco de uva) do que em água. O pH do leite dificultou a solubilização das amostras que continham proteína isolada de soja, devido ao ponto isoelétrico. A coloração dos materiais de parede influenciou na coloração das amostras, principalmente no parâmetro  $b^*$ , que representa o eixo azul amarelo, e a presença das antocianinas apenas afetou o parâmetro  $a^*$ , cores verde e vermelho, no pH ácido do suco de uva, devido à estrutura do cátion flavílico que tem cor vermelho acentuada. Avaliando a variação total de cor, pode-se verificar que a adição dos pós de antocianinas no leite não trouxe variações notáveis a sua coloração e para o suco de uva apenas as formulações F3 e F4, que contêm proteína isolada de soja, apresentaram alterações significativas na cor ( $\Delta E^* > 5$ ).

Palavras-chave: antocianinas, jabuticaba, microencapsulação, isotermas de sorção





## Lista de Figuras

<b>Figura 1:</b> Frutos da jabuticaba ( <i>Myrciaria cauliflora</i> ) (WU <i>et al.</i> , 2013) .....	3
<b>Figura 2:</b> Estrutura básica das antocianinas. Os radicais $R_i$ podem ser açúcares, H ou OH (CASTAÑEDA-OVANDO <i>et al.</i> , 2009).....	4
<b>Figura 3:</b> Morfologia das microcápsulas e formato regular (A) e irregular (B) (Retirado de: VASISHT <i>et al.</i> , 2014) .....	5
<b>Figura 4:</b> Reações de deterioração do alimento em função da atividade de água (adaptado de: SIMIC <i>et al.</i> , 1980) .....	8
<b>Figura 5:</b> Tipos de isotermas de sorção (Adaptado de: BASU <i>et al.</i> , 2006).....	9
<b>Figura 6:</b> Diagrama de estado para passas sultanas (retirado de: BAZARDEH <i>et al.</i> , 2014)11	
<b>Figura 7:</b> Isoterma de sorção generalizada para produtos alimentícios (adaptado de: AL-MUHTASEB <i>et al.</i> , 2002) .....	21
<b>Figura 8:</b> Fotografias dos pós de antocianinas após atingirem a umidade de equilíbrio nas atividades de água de 11 %, 33 %, 58 %, 75 %, 84 % e 97 %.....	22
<b>Figura 9:</b> Termograma obtido para os pós de antocianinas contendo 20 % de maltodextrina (F1) na umidade relativa de 58 % com a respectiva temperatura de transição vítrea.....	25
<b>Figura 10:</b> Variação da temperatura de transição vítrea e da umidade de equilíbrio em função da atividade de água para os pós de antocianinas produzidos com 20 % de maltodextrina (F1).....	26
<b>Figura 11:</b> Variação da temperatura de transição vítrea e da umidade de equilíbrio em função da atividade de água para os pós de antocianinas produzidos com 5 % de pectina e 15 % de maltodextrina (F2). .....	27
<b>Figura 12:</b> Variação da temperatura de transição vítrea e da umidade de equilíbrio em função da atividade de água para os pós de antocianinas produzidas com 5 % de proteína isolada de soja e 15 % de maltodextrina (F3).....	27
<b>Figura 13:</b> Variação da temperatura de transição vítrea e da umidade de equilíbrio em função da atividade e de água para os pós de antocianinas produzidas com 5 % de pectina, 5 % de proteína isolada de soja e 10 % de maltodextrina (F4). .....	28



## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1:</b> Composição da jabuticaba em 100 g do fruto .....	4
<b>Tabela 2:</b> Métodos físicos, químicos e físico-químicos utilizados na microencapsulação....	6
<b>Tabela 3:</b> Modelos matemáticos para o ajuste de isotermas de sorção .....	10
<b>Tabela 4:</b> Formulações e respectivos materiais de parede.....	13
<b>Tabela 5:</b> Valores de umidade inicial para cada formulação .....	15
<b>Tabela 6:</b> Teores de fenólicos totais e antocianinas monoméricas das amostras quando os pós foram fabricados.....	19
<b>Tabela 7:</b> Dados de atividade de água ( $a_w$ ) e umidade de equilíbrios ( $X_{eq}$ ) obtidos experimentalmente.....	20
<b>Tabela 8:</b> Valores de erro relativo médio e coeficiente de variação para a modelagem matemática das isotermas de sorção.....	23
<b>Tabela 9:</b> Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) dos pós de antocianinas obtidos em diferentes atividades de água. ....	25
<b>Tabela 10:</b> Valores críticos de atividade de água e de umidade para os pós de antocianinas preparados em quatro diferentes formulações para temperatura de 25 °C.....	28
<b>Tabela 11:</b> Solubilidade dos pós de antocianinas obtidos para água, suco de uva e leite integral a 25 °C.....	29
<b>Tabela 12:</b> Parâmetros $L^*$ , $a^*$ e $b^*$ medidos por análise colorimétrica após a adição das micropartículas no suco de uva e no leite.....	30
<b>Tabela 13:</b> Valores do parâmetro $\Delta E^*_{ab}$ que representa a diferença de cor entre os brancos e as soluções com as micropartículas.....	31



## Lista de Símbolos, Abreviaturas e Siglas

$X_{úmido}$  : conteúdo de umidade em base úmida ( g água.g amostra<sup>-1</sup>)

$X_e$  : valor de umidade de equilíbrio determinada experimentalmente (g água.g sólidos secos<sup>-1</sup>)

$X_p$  : valor de umidade de equilíbrio predito por modelo matemático (g água.g sólidos secos<sup>-1</sup>)

$m_{sist_f}$  : massa final do sistema (g)

$m_{sist_o}$  : massa inicial do sistema (g)

$m_{amostra}$  : massa da amostra (g)

$a^*$ : coordenada cromática do verde a vermelho

A: parâmetro de ajuste das equações de Chung-Pfost, Halsey, Henderson, Oswin e Smith

AGE: ácido gálico equivalente

$a_w$ : atividade de água (adimensional)

$b^*$ : coordenada cromática do azul ao amarelo

B: parâmetro de ajuste das equações de Chung-Pfost, Halsey, Henderson, Oswin e Smith

BET: Brunauer-Emmett-Teller

C: parâmetro de ajuste da equação de GAB

DF: fator de diluição

DSC: *Differential Scanning Calorimetry* (Calorimetria Diferencial de Varredura ou Exploratória)

$\epsilon$ : coeficiente de extinção molar (L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>)

ERM: erro relativo médio (%)

F1: formulação 1 ( 20 % maltodextrina)

F2: formulação 2, (15 % de maltodextrina + 5 % de pectina)

F3: formulação 3 (15 % de maltodextrina + 5 % de proteína isolada de soja)

F4: formulação 4 (10 % de maltodextrina + 5 % de pectina + 5 % de proteína isolada de soja)

l: comprimento do percurso do espectrofotômetro (cm)

$L^*$ : luminosidade

MM: massa molar (g.mol<sup>-1</sup>)

$N$ : número de pontos experimentais

$R^2$ : coeficiente de determinação

$T_g$ : temperatura de transição vítrea ( $^{\circ}\text{C}$ )

$\Delta E_{ab}^*$ : diferença total de cor

$A$ : absorvância total (adimensional)

$A_{570\text{nm}}$ : absorvância medida no comprimento de onda de 570 nm (adimensional)

$A_{700\text{nm}}$ : absorvância medida no comprimento de onda de 700 nm (adimensional)

$C_{Bet}$ : parâmetro de ajuste da equação de BET

$K$ : parâmetro de ajuste da equação de GAB

$X_{eq}$ : umidade de equilíbrio ( $\text{g água} \cdot \text{g sólidos secos}^{-1}$ )

$k_1$ : parâmetro de ajuste da equação de Peleg

$k_2$ : parâmetro de ajuste da equação de Peleg

$n_1$ : parâmetro de ajuste da equação de Peleg

$n_2$ : parâmetro de ajuste da equação de Peleg

## 1 Introdução

A jabuticaba é uma fruta nativa brasileira comumente consumida em diversas formas, como por exemplo, *in natura*, sucos, licores ou geleias. Os compostos presentes abundantemente na casca dessa fruta tropical são as antocianinas, pigmento natural responsável pela coloração roxa escura. Na indústria de alimentos, o processamento da jabuticaba gera uma grande quantidade de bagaço constituído principalmente de cascas e sementes. As antocianinas correspondem aos pigmentos presentes majoritariamente neste resíduo que podem ser extraídas e aplicadas como corante natural. Além disso, suas propriedades antioxidantes são capazes de conferir benefícios à saúde. Entretanto, as antocianinas são instáveis e degradam facilmente quando expostas à luz ou ao oxigênio.

A microencapsulação é uma técnica que pode proteger o material sensível e evitar sua degradação por agentes externos. Uma das maneiras de realizar a microencapsulação é a liofilização, que utiliza baixas temperaturas e vácuo, sendo ideal para compostos sensíveis à temperatura, como as antocianinas. As antocianinas extraídas do bagaço da produção do suco de jabuticaba foram previamente microencapsuladas por liofilização utilizando como material de parede a maltodextrina, a pectina e a proteína isolada de soja em quatro diferentes formulações. Uma análise da estabilidade das microcápsulas é muito importante para verificar a viabilidade técnica da sua aplicação na indústria de alimentos.

As isotermas de sorção são curvas que relacionam o conteúdo de umidade de um alimento com sua atividade de água (razão entre a pressão de vapor da água no alimento e a pressão de vapor da água pura na mesma temperatura) e os resultados trazem informações úteis para o planejamento das etapas de processamento, embalagem, transporte e armazenamento com o objetivo de evitar a degradação microbológica ou enzimática do produto. Além disso, para garantir a estabilidade estrutural das micropartículas, é necessário relacionar a atividade de água do alimento com sua temperatura de transição vítrea, que é a temperatura na qual o material começa a perder suas características estruturais.

O presente trabalho tem como objetivo a obtenção das isotermas de sorção e da temperatura de transição vítrea de micropartículas de antocianinas extraídas do bagaço do suco de jabuticaba para a determinação das condições críticas de armazenamento para quatro diferentes formulações de materiais de paredes. Além disso, será analisada a solubilidade dos pós em meios complexos como leite integral e suco de uva, comparando com os valores obtidos para solubilidade em água utilizando a mesma metodologia. Também serão realizadas análises colorimétricas das amostras para analisar a viabilidade da utilização destas micropartículas como corantes naturais nos dois meios alimentícios utilizados.

## 2 Determinação das condições críticas de armazenamento de micropartículas de antocianinas de jabuticaba

---



## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Jabuticaba

A jabuticabeira (*Myrciaria cauliflora*) é uma árvore frutífera encontrada em todo o território brasileiro, principalmente na região central e sudeste. Seus frutos são do tipo baga globosa contendo até 3 cm de diâmetro e, quando maduros, apresentam coloração preta e polpa esbranquiçada. Além do fruto *in natura*, a jabuticaba é comercializada em forma de sucos, geleias, vinhos e licores (BOARI LIMA *et al.*, 2008; WU *et al.*, 2012).



**Figura 1:** Frutos da jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) (WU *et al.*, 2013)

A jabuticaba é uma fonte natural de carboidratos, proteínas e fibras. São encontradas quantidades significativas de substâncias benéficas como antocianinas, compostos fenólicos, taninos e flavonóides (SILVA, 2008). Além disso, apresenta em sua composição nutrientes essenciais como cálcio (6,3 - 7,6 mg.100 g<sup>-1</sup>), ferro (0,49 - 0,87 mg.100 g<sup>-1</sup>), fósforo ( 9,2 - 34,6 mg.100 g<sup>-1</sup>), potássio (13,2 mg.100 g<sup>-1</sup>) e vitamina C (17,7 – 238 mg.100 g<sup>-1</sup>) (WU *et al.*, 2013).

Durante o processamento do fruto, as cascas são consideradas um resíduo e normalmente são descartadas, acarretando aumento de custos, perdas econômicas e, também, gerando um problema ambiental. Entretanto, a casca contém um alto nível de nutrientes e pode ser utilizada na indústria de alimentos de maneiras economicamente viáveis (DESSIMONI-PINTO *et al.*, 2011). A Tabela 1 apresenta a composição da fruta fresca e a distribuição dos seus componentes entre a casca e a polpa.

**Tabela 1:** Composição da jabuticaba em 100 g do fruto

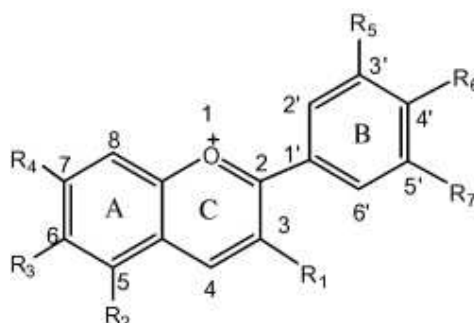
Constituintes	Casca	Polpa
Massa (%)	20 - 40	58 - 76
Energia (kcal)	63,12 ± 2,37	40,09 ± 0,84
Umidade (% base úmida)	75,80 ± 0,37	88,77 ± 0,13
Matéria seca (%)	24,20 ± 0,37	11,23 ± 0,13
Proteínas (%)	1,38 ± 0,13	0,27 ± 0,01
Fibras(%)	8,00 ± 0,41	1,11 ± 0,23
Cinzas (%)	0,54 ± 0,08	0,06 ± 0,01
Carboidratos (%)	13,36 ± 0,82	9,66 ± 0,21
Fenólicos (mg ácido gálico)	1006,44 ± 149,06	45,74 ± 1,50
Flavonóides (mg catequina)	87,80 ± 13,46	2,96 ± 0,15

Fonte: DESSIMONI-PINTO *et al.* (2011), OLIVEIRA *et al.* (2003).

O interesse por frutos tropicais de coloração escura vem aumentando devido as suas características antioxidantes e anti-inflamatórias. Além disso, esses frutos são uma potencial fonte de pigmentos naturais que podem ser utilizados na indústria de alimentos como uma alternativa aos corantes sintéticos (SANTOS *et al.*, 2011).

### 2.1.1 Antocianinas

As antocianinas são compostos fenólicos pertencentes ao grupo dos flavonóides caracterizados pelo núcleo flavílio que consiste de dois anéis aromáticos unidos por uma unidade de três carbonos e condensada por um oxigênio (FRANCIS *et al.*, 1989). A Figura 2 mostra a estrutura do cátion flavílico que, quando ligada a glicosídeos, formam as antocianinas.



**Figura 2:** Estrutura básica das antocianinas. Os radicais R<sub>i</sub> podem ser açúcares, H ou OH (CASTAÑEDA-OVANDO *et al.*, 2009).

As antocianinas são corantes naturais, responsáveis pelas pigmentações rosa, vermelho, roxo e azul dos frutos e flores de algumas espécies de plantas. São compostos inofensivos ao organismo humano e solúveis em água, o que aumenta as possibilidades

de utilização destes compostos como substituintes aos corantes sintéticos (CASTAÑEDA-OVANDO *et al.*, 2009).

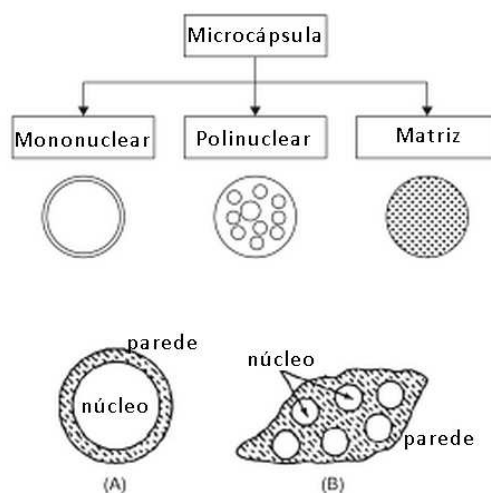
As antocianinas são compostos com propriedades antioxidantes e, devido a essas características, têm sido estudadas com o objetivo de ser empregadas na indústria alimentícia e farmacêutica. Diversos estudos mostram os benefícios das antocianinas contra as mais diversas doenças crônicas ou condições de *stress* como, por exemplo, inflamações, declínios cognitivos, disfunções renais, fragilidade capilar, agregação plaquetária, doenças cardiovasculares e crescimento de células cancerígenas (ALI *et al.*, 2015).

Um aspecto que dificulta a utilização das antocianinas em todos os segmentos é sua instabilidade pois suas moléculas são altamente reativas e suscetíveis à degradação. Oxigênio, temperatura, luz, enzimas e pH são alguns dos fatores que afetam quimicamente as antocianinas, modificando sua estabilidade e cor. Desta forma, esses compostos são facilmente degradados durante extração, processamento ou armazenamento (FERNANDES *et al.*, 2014).

## 2.2 Microencapsulação

A microencapsulação é uma técnica caracterizada pelo revestimento de sólidos ou gotículas de líquido por um filme contínuo, produzindo partículas com tamanho entre 0,2 a 5000  $\mu\text{m}$ , conhecidas como microcápsulas ou microesferas. Esta tecnologia é muito utilizada para revestir materiais instáveis, criando uma barreira efetiva contra a ação de agentes externos e retardando sua degradação (AHMED *et al.*, 2010; RUTZ *et al.*, 2013).

A morfologia das micropartículas produzidas depende do núcleo e do processo escolhido para depositar o material de parede. As partículas formadas podem ser regulares ou irregulares e são classificadas como mononucleares, polinucleares ou matriz (Figura 3). Nas mononucleares o material de parede forma um escudo em torno de um núcleo, nos polinucleares há vários núcleos dentro de uma esfera de material de parede e na matriz o material a ser microencapsulado é distribuído uniformemente no material de parede (GHOSH, 2006).



**Figura 3:** Morfologia das microcápsulas e formato regular (A) e irregular (B) (adaptado de: VASISHT *et al.*, 2014)

### 2.2.1 Métodos

As técnicas de microencapsulação se dividem em métodos físicos, químicos e físico-químicos. A escolha da técnica de microencapsulação depende das propriedades dos materiais envolvidos no processo. Nos métodos físicos o material de parede é aplicado mecanicamente ou condensado sobre o material a ser microencapsulado e nos métodos químicos ocorrem reações, normalmente de polimerização, que mantém os materiais de parede juntos do material a ser protegido (JAMEKHORSHID *et al.*, 2014). A Tabela 2 mostra a classificação e alguns exemplos de métodos utilizados para microencapsulação.

**Tabela 2:** Métodos físicos, químicos e físico-químicos utilizados na microencapsulação.

<b>Classificação dos Métodos</b>	<b>Métodos</b>
Métodos Físicos	Extrusão
	Bocal submerso
	Bocal vibrante
	<i>Spray drying</i>
	Disco rotativo
	Suspensão por ar
	Leito fluidizado
	Liofilização
Métodos químicos	Polimerização interfacial
	Polimerização <i>in situ</i>
	Inclusão molecular
Métodos físico-químicos	Coacervação
	Lipossomas
	Lipoesferas
	Evaporação de solvente

Fonte: MADENE *et al.* (2006), DESAI *et al.* (2005) e SHAHIDI *et al.* (1993)

Entre os métodos existentes, a secagem por atomização (*spray drying*) se destaca por ser o mais utilizado na indústria. Entretanto, quando se trata de compostos sensíveis são facilmente afetados pela temperatura e a liofilização (*freeze drying*) entra como uma alternativa de processo (LAOKULDILOK *et al.*, 2015).

A liofilização é um processo de desidratação onde a água é retirada por sublimação ou dessorção, em condições de baixas pressões e temperaturas amenas. Este método conserva as propriedades de materiais termo lábeis, sendo assim mais comumente utilizada na indústria farmacêutica e de alimentos (GARCIA-AMEZQUITA *et al.*, 2015).

### 2.2.2 Materiais de parede

A parede da micropartícula isola, protege e controla a difusão dos compostos presentes no núcleo. Logo, a escolha do material de parede adequado é essencial para garantir bom desempenho do produto final (PANISELLO *et al.*, 2013). Para a microencapsulação ser eficiente o material de parede deve apresentar algumas características como: não reagir com o núcleo, protegê-lo de fatores externos, ser de fácil

manipulação, permitir a eliminação total do solvente, ser atóxico e solúvel no meio que será disposto, ser biodegradável e biocompatível (MADENE *et al.*, 2006).

Diferentes agentes microencapsulantes podem ser empregados, sendo mais comum a utilização de polissacarídeos ou proteínas. As proteínas apresentam propriedades funcionais ideais para o processo de microencapsulação, devido aos diferentes grupos químicos presentes em suas moléculas, logo são capazes de formar filmes e emulsões, o que acarreta em maior estabilidade física durante o processamento e o armazenamento (MADENE *et al.*, 2006).

Os estudos com polímeros naturais, como a proteína isolada de soja, têm aumentado devido a sua grande disponibilidade, biodegradabilidade e caráter renovável. Além disso, este composto apresenta propriedades funcionais interessantes, como solubilidade em água, molécula anfifílica e capacidade de formação de espumas, emulsões e filmes. Esse polímero natural apresenta alta eficiência de revestimento e já foi testado na microencapsulação de diversas substâncias, como óleo de peixe, óleo de laranja, aromas e fosfolipídios (NESTERENKO *et al.*, 2014).

A pectina é um polissacarídeo heterogêneo encontrado na parede celular e na lamela média da maioria das plantas. É um carboidrato de alto valor funcional com poder de geleificação e estabilização, sendo muito utilizado na fabricação de doces e geleias. Quando usados como material de parede, estudos mostram que as interações entre antocianinas e pectina afetam positivamente a estabilidade da pigmentação natural das antocianinas (FERNANDES *et al.*, 2014).

A maltodextrina é produzida a partir da hidrólise parcial do amido e consiste em unidades de D-glicose unidas por ligações  $\alpha$  (1- 4) com elevado grau de polimerização apresentando cadeias contendo em média de 3 a 20 moléculas de glicose. Por não apresentar sabor característico e ser facilmente digerida e absorvida pelo organismo humano, é um dos materiais de parede mais utilizados em processos alimentícios, além de ser eficiente para microencapsulação com formação de matriz (MAO *et al.*, 2015).

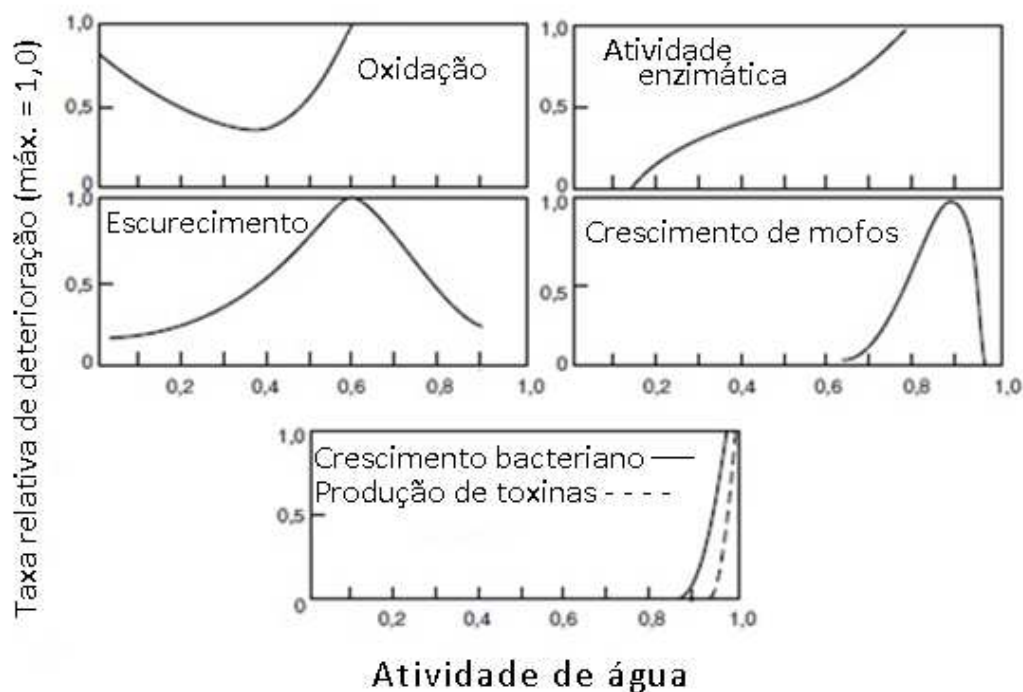
Uma vez que é difícil encontrar um material que possua todas as propriedades necessárias, na prática, combinam-se materiais, ou utilizam-se modificadores para atingir as características necessárias (SHAHIDI *et al.*, 1993).

### 2.3 Umidade e atividade de água

A umidade é uma medida da quantidade de água presente no sólido, podendo ser expressa em base úmida ou base seca. Como se trata de relações de massas, o método direto para se obter valores de umidade é pesar a amostra, secar em estufa, pesar novamente e aplicar a definição (CHEN, 2003).

Entretanto, a medida de umidade pode não refletir a influência da água sobre o material. A atividade de água ( $a_w$ ), por sua vez, revela com precisão as interações entre as moléculas de água e os constituintes do alimento. Essa propriedade é utilizada para quantificar a energia que seria necessária para remover a água livre do alimento e é calculada pela razão entre a fugacidade do sistema e fugacidade que a água apresentaria se fosse líquido puro em uma dada temperatura (CUNNINGHAN, 2013).

O conhecimento da atividade de água do alimento permite que se analise as possibilidades de degradação e, principalmente, de crescimento de micro-organismos como bactérias, leveduras e mofos. Quanto maior a atividade de água, mais fácil a reprodução destes micro-organismos (SIMIC *et al.*, 1980). Na Figura 4 são apresentadas as principais reações de deterioração do alimento em função da atividade de água.



**Figura 4:** Reações de deterioração do alimento em função da atividade de água (adaptado de: SIMIC *et al.*, 1980)

## 2.4 Isotermas de sorção

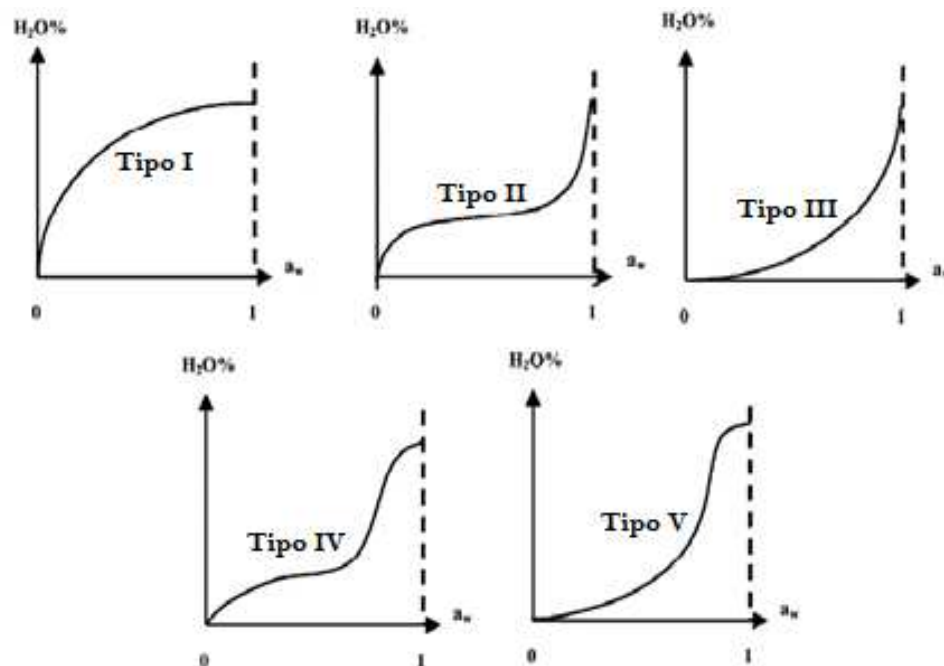
As isotermas de sorção de água são uma importante ferramenta termodinâmica que descrevem a relação entre o conteúdo de água de um produto com sua atividade de água (ou umidade relativa de equilíbrio que circunda o alimento), tornando possível a predição das interações entre a água e os constituintes do alimento. O conhecimento destas relações é essencial para realização de operações de processamento na indústria alimentícia, como a secagem, embalagem e armazenamento (TONON *et al.*, 2009).

As isotermas de sorção podem ser enquadradas em cinco diferentes tipos, segundo Braunaer, Emmet e Teller (1938):

- Tipo I: Isoterma de Langmuir, onde se assume adsorção monomolecular de gás por sólidos porosos;
- Tipo II: Com formato sigmoide, é obtida para produtos solúveis, que exibem uma tendência assintótica para atividade de água próxima a 1;
- Tipo III: Isoterma de Florry-Higgins, que representa solventes ou materiais plastificantes acima da temperatura de transição vítrea;

- Tipo IV: descreve a adsorção de um sólido hidrofílico até preenchimento de todos os seus sítios;
- Tipo V: Conhecida como isoterma de BET, considera adsorção multicamadas.

As isotermas dos tipos II e IV são as mais comuns entre alimentos (BASU *et al.*, 2006). Na Figura 5 tem-se a representação dos cinco tipos descritos anteriormente.



**Figura 5:** Tipos de isotermas de sorção (Adaptado de: BASU *et al.*, 2006)

#### 2.4.1 Modelagem matemática

Pela dificuldade em determinar isotermas de sorção experimentalmente, existem diversos modelos teóricos, semi-teóricos e empíricos que descrevem o comportamento de diversos tipos de alimentos (YANNIOTIS *et al.*, 2009). A água se associa ao alimento por diferentes mecanismos em cada região de atividade de água e umidade, logo, nenhum modelo se ajusta com precisão a toda faixa de umidade relativa analisada (ALMUHTASEB *et al.*, 2002).

Na Tabela 3 são apresentados os principais modelos propostos encontrados na literatura com suas respectivas equações de ajuste. A atividade de água, dada em  $\text{kg água.kg ar seco}^{-1}$  esta representada como  $a_w$ ;  $X_{eq}$  é o teor de umidade de equilíbrio e  $X_m$  o teor de umidade monocamada, ambos em  $\text{kg água.kg sólidos secos}^{-1}$ ;  $C_{BET}$ ,  $K$ ,  $C$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $n_1$  e  $n_2$  são constantes dos modelos em que aparecem.

**Tabela 3:** Modelos matemáticos para o ajuste de isotermas de sorção

Modelo	Equação
BET (BRUNAUER <i>et al.</i> , 1938)	$\frac{a_w}{(1 - a_w) \cdot X_{eq}} = \frac{1}{X_m \cdot C_{BET}} + \frac{a_w(C_{BET} - 1)}{X_m \cdot C_{BET}}$
GAB (VAN DEN BERG <i>et al.</i> , 1985)	$X_{eq} = \frac{(X_m \cdot C \cdot K \cdot a_w)}{(1 - K \cdot a_w)(1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)}$
Halsey (HALSEY, 1948)	$\ln(a_w) = \left(\frac{-A}{X_{eq}^B}\right)$
Oswin (LOMAURO <i>et al.</i> , 1985)	$X_{eq} = A \left(\frac{a_w}{1 - a_w}\right)^B$
Chung-Pfost (CHUNG <i>et al.</i> , 1967)	$\ln(a_w) = -A \cdot \exp(-B \cdot X_{eq})$
Henderson (HENDERSON, 1952)	$(1 - a_w) = \exp(-A \cdot X_{eq}^B)$
Peleg (PELEG, 1993)	$X_{eq} = k_1 a_w^{n_1} + k_2 a_w^{n_2}$
Smith (SMITH, 1947)	$X_{eq} = A + B \cdot \log(1 - a_w)$

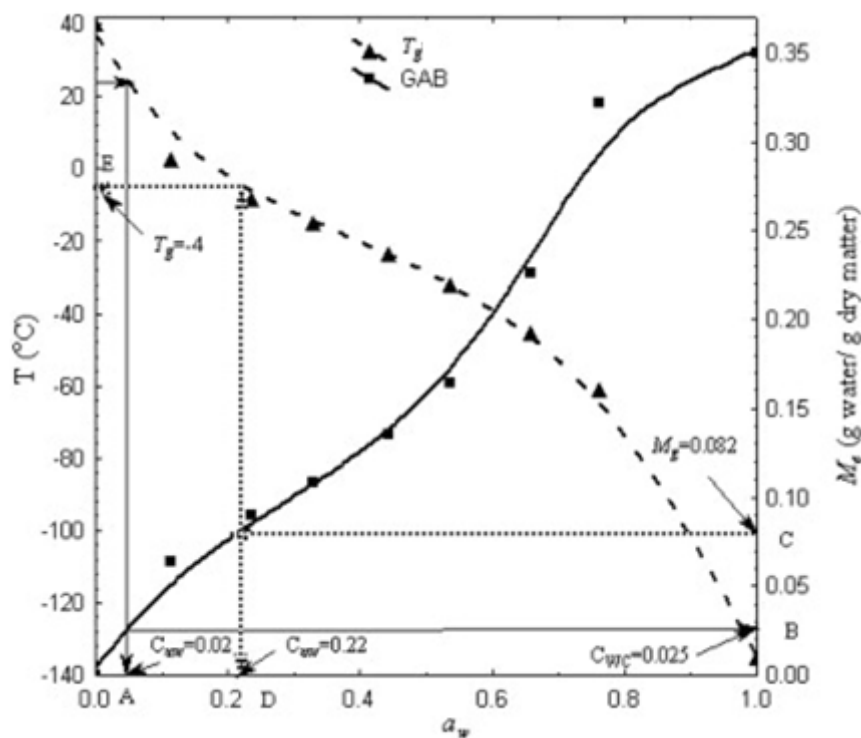
## 2.5 Temperatura de transição vítrea

Compostos quimicamente puros são normalmente estáveis, isto é, se encontram em equilíbrio com a temperatura e pressão do ambiente. Entretanto, os alimentos são formados por uma mistura de diferentes substâncias, fazendo com que existam em um estado de não equilíbrio amorfo, sendo suscetíveis a pequenas variações nas condições ambientes (LEITE *et al.*, 2005).

As propriedades físicas de materiais amorfos são relacionadas à sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura na qual ocorre uma mudança de fase que consiste na transição do estado sólido-vítreo para o estado semilíquido gomoso. Deste modo, se torna importante conhecer essa temperatura e como ela se comporta frente a mudanças na quantidade de água do alimento, podendo-se, assim, estabelecer condições de armazenamento que não modifiquem a estrutura do material (ROOS, 1995). Ao relacionarmos a temperatura de transição vítrea com a atividade de água do alimento obtém-se o diagrama de estado. Com este diagrama é possível determinar as condições de armazenamento do alimento sem que ocorram as alterações em sua estrutura (ZHAO *et al.*, 2015).



A Figura 6 mostra o diagrama de estado obtido para passas sultanas plotado juntamente com a isoterma de sorção. Para determinar as condições de armazenamento é escolhida uma temperatura na qual o alimento será armazenado e com a curva  $T_g$  versus  $a_w$  encontra-se a atividade de água correspondente para esta temperatura. Posteriormente, a partir dessa atividade de água obtida encontra-se o valor da umidade relativa de equilíbrio máxima que este alimento pode ser exposto, pela isoterma de sorção (BAZARDEH *et al.*, 2014).



**Figura 6:** Diagrama de estado para passas sultanas (retirado de: BAZARDEH *et al.*, 2014)



### 3 Materiais e Métodos

Neste capítulo serão descritos todos os procedimentos realizados, assim como os materiais e equipamentos utilizados no desenvolvimento do presente trabalho.

#### 3.1 Matéria prima

As micropartículas analisadas neste trabalho foram produzidas durante um estudo de mestrado intitulado “Caracterização e estabilidade de micropartículas de antocianinas extraídas do bagaço da produção do suco de jabuticaba” realizado por Souza (2014).

A técnica de microencapsulação utilizada foi a liofilização utilizando quatro diferentes formulações de materiais de paredes conforme estão descritos na Tabela 4. Os pós produzidos foram armazenados em recipientes plásticos, dentro de um dessecador e protegidos da ação da luz por aproximadamente 12 meses.

**Tabela 4:** Formulações e respectivos materiais de parede

Formulação	Materiais de Parede
F1	20 % de maltodextrina
F2	5 % de pectina + 15 % de maltodextrina
F3	5 % de proteína isolada de soja + 15 % de maltodextrina
F4	5 % de pectina+ 5 % de proteína isolada de soja + 10 % de maltodextrina

#### 3.2 Quantificação do teor de fenólicos totais e antocianinas monoméricas

A quantificação do teor de fenólicos totais e de antocianinas monoméricas foi realizada com o objetivo de verificar se as antocianinas não haviam sido degradadas durante o período em que as micropartículas estiveram armazenadas no dessecador. Para a quantificação do teor de fenólicos totais e antocianinas monoméricas foi realizada a preparação das amostras em pó para posterior análise. Aproximadamente 0,25 g de amostra em pó foi suspensa em uma solução de álcool etílico e água (50:50, v.v<sup>-1</sup>) e agitadas em vórtex (Phoenix Luferco, modelo AP 56, Brasil) por 10 minutos. Logo após, foi realizada uma centrifugação (Cientec, modelo CT 5000R, Brasil) por 20 minutos a 20 °C e 6000 rpm. O sobrenadante foi separado e utilizado nas quantificações.

Para a determinação dos fenólicos totais foi utilizada a metodologia proposta por Waterhouse (2002) com modificações. Para 40 µL do extrato obtido no procedimento descrito anteriormente, foram adicionados 3,2 mL de água destilada e 200 µL do reagente de Folin-Ciocalteu em tubos de Falcon de 15 mL e após leve agitação, a mistura foi deixada no escuro por 5 minutos. Depois deste período, foram adicionados 200 µL de solução saturada de carbonato de sódio em temperatura ambiente, a solução foi agitada

em vórtex (Phoenix Luferco, modelo AP 56, Brasil) por 15 segundos e deixadas no escuro por 1 hora. Por fim, as amostras foram transferidas para cubetas e foram realizadas leituras de absorvância utilizando espectrofotômetro (UV-Vis T80 PG Instruments) em comprimento de onda igual a 765 nm. O branco foi preparado de forma semelhante, apenas substituindo o extrato por água destilada. A quantificação dos fenólicos totais foi realizada a partir de uma curva analítica utilizando o ácido gálico como padrão em 6 diferentes concentrações (5 – 50 mg.L<sup>-1</sup>). Os resultados são apresentados na forma de mg de equivalentes de ácido gálico por 100 g de micropartículas em base seca (mg AGE . 100 g<sup>-1</sup>).

As antocianinas foram determinadas utilizando o método de pH diferencial proposto por Wrolstad, Durst e Lee (2005). Foram transferidos 400 µL do sobrenadante para cubetas que em seguida foram diluídos por 1,6 mL de solução tampão de cloreto de potássio 0,0025 M de pH 1,0 e tampão de acetato de sódio 0,4 M de pH 4,5. As soluções foram deixadas durante 20 minutos no escuro e posteriormente foram realizadas as medidas de absorvância em espectrofotômetro (UV-Vis T80 PG Instruments) nos comprimentos de onda de 520 nm e 700 nm. As antocianinas monoméricas totais foram calculadas utilizando as equações 3.1 e 3.2.

$$\text{Antocianinas Totais} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{A * MM * DF * 10^3}{\epsilon * l} \quad (3.1)$$

$$A = (A_{570\text{nm}} - A_{700\text{nm}})pH_{1,0} - (A_{570\text{nm}} - A_{700\text{nm}})pH_{4,5} \quad (3.2)$$

onde *MM* é a massa molar da cianidina-3-glicosídeo, *DF* é o fator de diluição,  $\epsilon$  é o coeficiente de extinção molar em L.(mol.cm)<sup>-1</sup>, *l* é o comprimento do percurso do espectrofotômetro em cm, *A*<sub>570nm</sub> e *A*<sub>700nm</sub> são as absorvâncias medidas nos comprimentos de ondas de 570 nm e 700 nm nos pHs 1,0 e 4,5. As antocianinas monoméricas foram expressas em mg de cianidina-3-glicosídeo por 100 g de micropartículas em base seca (mg cianidina-3-glicosídeo.100 mg<sup>-1</sup>).

### 3.3 Determinação da atividade de água e da umidade de equilíbrio

As atividades de água (*a<sub>w</sub>*) dos pós foram determinadas conforme manual do equipamento (LabMaster-aw, novasina), mediante leitura direta da amostra após atingir o equilíbrio. As atividades de água foram obtidas a 25 °C utilizando seis diferentes umidades relativas 11,3 %; 32,8 %, 57,6 %, 75,3 %, 84,3 % e 97,3 %. Para cada medida, foram utilizados aproximadamente 0,5 g de amostra e todas as análises foram realizadas em duplicata.

Para determinação da umidade de equilíbrio (*X<sub>eq</sub>*), as amostras foram pesadas antes e depois de serem colocadas no leitor de atividade de água e a diferença de massa foi considerada como massa de água absorvida. Os valores de umidade inicial dos pós antes

da determinação da atividade de água (Tabela 5) foram retirados da dissertação de mestrado citada anteriormente.

**Tabela 5:** Valores de umidade inicial para cada formulação

Formulação	Umidade (g água. 100g <sup>-1</sup> sólidos secos)
F1	2,70 ± 0,03 <sup>b</sup>
F2	3,53 ± 0,32 <sup>a</sup>
F3	2,56 ± 0,19 <sup>b</sup>
F4	4,15 ± 0,32 <sup>a</sup>

Média de três repetições ± desvio padrão. <sup>a,b</sup> Letras iguais na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ). Amostras preparadas com 20 % de maltodextrina (F1), 15 % de maltodextrina + 5 % de pectina (F2), 15 % de maltodextrina + 5 % de proteína isolada de soja (F3) e 10 % de maltodextrina + 5 % de proteína isolada de soja + 5 % de pectina (F4).

O cálculo da umidade de equilíbrio ( $X_{eq}$ ) foi realizado utilizando a equação 3.3, sendo  $X_{eq}$  em g água.g<sup>-1</sup> sólidos secos;

$$X_{eq} = \frac{m_{sist_f} - m_{sist_o} + X_{úmido} * m_{amostra}}{m_{amostra}(1 - X_{úmido})} \quad (3.3)$$

onde  $X_{úmido}$  é a umidade em base úmida dada em g água.g amostra<sup>-1</sup>,  $m_{sist_o}$  e  $m_{sist_f}$  são as massas iniciais e finais do sistema em g e  $m_{amostra}$  a massa da amostra, também em g.

### 3.4 Modelagem matemática das isotermas de sorção

As curvas obtidas foram ajustadas para os seguintes modelos: BET, GAB, Oswin, Chung-Pfost, Henderson, Smith, Halsey e Peleg.

Primeiramente, as equações mostradas na Tabela 3 foram rearranjadas para facilitar a obtenção de resultados. No software *Statistica 8.0* (Statsoft, USA, 1998), foram realizados ajustes lineares e não lineares a fim de obter todas as constantes das equações, o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e os valores preditos e residuais. O método utilizado foi o de Levenberg-Marquardt por ajuste de mínimos quadrados.

Com os valores residuais, foi possível obter do erro relativo médio a partir da equação 3.4. Geralmente, são considerados que valores de erro relativo médio abaixo de 10 % indicam um razoável ajuste para as práticas propostas (PARK *et al*, 2001).

$$ERM(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|X_{ei} - X_{pi}|}{X_{ei}} \quad (3.4)$$

onde  $X_e$  e  $X_p$  são os valores de umidade de equilíbrio experimentais e preditos pelos modelos (kg água.kg sólidos secos<sup>-1</sup>), respectivamente, e  $N$  representa o número de pontos experimentais.

### 3.5 Determinação da temperatura de transição vítrea

As análises térmicas foram realizadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC6000 Perkin Elmer, USA) calibrado com índio (In), usando argônio como gás de purga e um suporte vazio como referência. As micropartículas foram pesadas (14 – 48 mg) imediatamente após o procedimento descrito no item 3.3 em recipientes de alumínio de 30  $\mu$ L, selados hermeticamente e mantidos em dessecador. As amostras foram submetidas a uma faixa de temperatura de -70 °C até 130 °C com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. As temperaturas de transição vítrea para cada umidade relativa foram determinadas pelo *software* do equipamento e as análises foram realizadas em duplicata.

### 3.6 Determinação da solubilidade

Os testes de solubilidade seguiram o método descrito por Cano-Chauca *et al.* (2005) com modificações. Foram utilizados como solvente o suco de uva tinto orgânico da marca Aurora (1,5 L) e o leite UHT integral da marca Elegê (1 L).

A técnica consiste em diluir 1 g de amostra em 100 mL do solvente sob agitação a 250 rpm em agitador tipo *shaker* (Marconi, modelo MA563, Brasil) por 5 minutos. Então, uma alíquota de 40 mL foi transferida para um tubo Falcon de 50 mL e centrifugada (Cientec, modelo CT 5000R, Brasil) a 6000 rpm por 10 minutos. Uma quantidade de 20 mL do sobrenadante foi transferida para uma cápsula de alumínio previamente pesada e posteriormente submetida à secagem a 105 °C durante 24 horas. O mesmo procedimento foi realizado apenas para o suco de uva e para o leite integral como branco uma vez que estes produtos constituem sistemas alimentares complexos contendo diversos compostos diferentes não voláteis. Por diferença de peso, se obtém a massa de sólidos dissolvidos e calcula-se o percentual de solubilidade. As análises foram realizadas em triplicata e os valores obtidos foram comparados com os valores obtidos por Souza (2014) ao aplicar a mesma metodologia utilizando água como solvente.

### 3.7 Análise colorimétrica

As cores dos pós de antocianinas, do leite integral, do suco de uva e das amostras preparadas na análise descrita no item 3.6 após a centrifugação foram medidas em espectro-colorímetro Color Quest XE (Hunter Lab, EUA) equipado com iluminante D65 e ângulo de observação de 10°, leitura de modo reflectância especular excluída por leitura direta. Os parâmetros colorimétricos  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  da escala CIELAB foram determinados segundo a *Commission International de l'Eclairage* (CIE). No espaço de cores, o  $L^*$  indica a luminosidade, e o  $a^*$  e o  $b^*$  representam as coordenadas cromáticas. Os valores de  $L^*$  variam de 0 (totalmente preta) a 100 (totalmente branca). A coordenada de  $a^*$  apresenta coloração verde para valores negativos e coloração vermelha para valores positivos e a coordenada  $b^*$  apresenta valores negativos para a coloração azul e valores positivos para a coloração amarela.

A diferença total de cor foi determinada pelo parâmetro  $\Delta E^*_{ab}$  que representa a distância entre dois pontos no espaço tridimensional e foi calculado pela equação 3.5.

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (3.5)$$

onde  $\Delta E_{ab}^*$  é a diferença total de cor entre amostra e branco,  $\Delta L^*$  é a diferença entre a luminosidade, e o  $\Delta a^*$  e o  $\Delta b^*$  representam as diferenças entre as coordenadas cromáticas.

### 3.8 Análise estatística

Para as análises que foram realizadas em triplicata, os resultados foram avaliados estatisticamente através de uma análise de variância (ANOVA) utilizando o *software* Statistica 8. As médias foram comparadas pelo teste de Tukey e os resultados foram expressos como a média  $\pm$  desvio padrão (DP). Um valor de  $p < 0,05$  foi considerado significativo.





## 4 Resultados e Discussões

### 4.1 Quantificação do teor de fenólicos totais e antocianinas monoméricas

A primeira etapa dos experimentos consistiu na quantificação do teor de fenólicos totais e antocianinas monoméricas das micropartículas obtidas para as quatro formulações com a finalidade de avaliar se houve a degradação desses compostos durante o período de armazenamento. As amostras foram armazenadas em dessecador e protegidas da luz por um ano. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 6 juntamente com os valores obtidos logo após a produção dos pós.

**Tabela 6:** Teores de fenólicos totais e antocianinas monoméricas das amostras quando os pós foram fabricados\* e no início dos experimentos.

Formulação	Fenólicos Totais (mg AGE.100g <sup>-1</sup> )b.s.		Antocianinas Monoméricas (mg.100g <sup>-1</sup> )b.s.	
	Fabricação dos pós*	Início dos experimentos	Fabricação dos pós*	Início dos experimentos
F1	131,17 ± 1,49 <sup>c</sup>	103,66 ± 6,34 <sup>c</sup>	6,93 ± 0,35 <sup>a</sup>	7,14 ± 0,07 <sup>b</sup>
F2	140,13 ± 4,52 <sup>b</sup>	134,45 ± 1,36 <sup>b</sup>	6,18 ± 0,25 <sup>b</sup>	5,81 ± 0,24 <sup>c</sup>
F3	177,92 ± 6,66 <sup>a</sup>	133,09 ± 9,68 <sup>b</sup>	-	-
F4	168,17 ± 5,73 <sup>a</sup>	153,10 ± 4,41 <sup>a</sup>	7,43 ± 0,15 <sup>a</sup>	8,57 ± 0,01 <sup>a</sup>

Média de três repetições ± desvio padrão. <sup>a,b,c</sup> Letras iguais na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ). Amostras preparadas com 20 % de maltodextrina (F1), 15 % de maltodextrina + 5 % de pectina (F2), 15 % de maltodextrina + 5 % de proteína isolada de soja (F3) e 10% de maltodextrina + 5 % de proteína isolada de soja + 5 % de pectina (F4).\*retirado de: SOUZA, 2014.

Comparando os valores dos compostos fenólicos quantificados para as quatro diferentes formulações após um ano de armazenamento com os valores obtidos durante o estudo das amostras logo após sua produção (SOUZA, 2014) foi possível observar que a microencapsulação e o armazenamento foram eficientes e os fenólicos totais tiveram uma conservação maior que 75 % para todas as amostras.

Através da análise estatística foi observada a influência da composição do material de parede sobre a estabilidade dos compostos fenólicos durante o armazenamento. As formulações F2 (5 % pectina e 15 % maltodextrina) e F4 (5 % pectina, 5 % proteína isolada de soja e 10 % de maltodextrina) foram as que melhor protegeram os compostos fenólicos com valores de 96 % e 91 %, respectivamente. Nas formulações F1 (20 % maltodextrina) e F3 (5 % proteína isolada de soja e 15 % de maltodextrina) os valores encontrados para conservação foram de 79 % e 75 %.

A análise da Tabela 6 também mostra que logo após a fabricação dos pós, o teor de fenólicos totais para as formulações F3 e F4 não apresentaram diferença estatística e após um ano os valores apresentaram diferença, mostrando que os materiais de parede utilizados na formulação F4 (5 % pectina, 5 % proteína isolada de soja e 10 % de maltodextrina) foram mais eficientes na proteção dos fenólicos que os utilizados na fabricação da F3 (5 % proteína isolada de soja e 15 % de maltodextrina).

Em relação às antocianinas monoméricas, pode-se observar também a influência da composição dos materiais de parede sobre a sua estabilidade. A análise estatística dos resultados obtidos mostrou que as amostras são diferentes estatisticamente. O aumento nos valores de antocianinas monoméricas pode estar associado à etapa de solubilização da amostra descrita no item 3.2. A solubilização realizada por analistas diferentes pode acarretar em valores diferentes.

A quantificação das antocianinas monoméricas não foi realizada na formulação F3 (5 % proteína isolada de soja e 15 % de maltodextrina) devido à proximidade do pH utilizado na metodologia com o ponto isoelétrico da proteína isolada de soja. Neste pH, a interação entre os componentes da molécula é máxima e ocorre agregação e precipitação da proteína isolada de soja impossibilitando a quantificação de antocianinas monoméricas nessa formulação.

#### 4.2 Determinação experimental das isotermas de sorção

Os valores obtidos para atividade de água ( $a_w$ ) e umidade de equilíbrio ( $X_{eq}$ ) para os pós de antocianinas a 25 °C estão mostradas na Tabela 7.

**Tabela 7:** Dados de atividade de água ( $a_w$ ) e umidade de equilíbrios ( $X_{eq}$ ) obtidos experimentalmente.

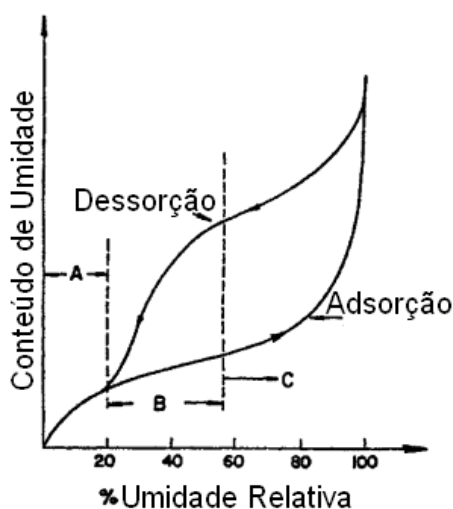
$a_w$ padrão	F1		F2	
	$a_w$	$X_{eq}$	$a_w$	$X_{eq}$
0,113	0,120 ± 0,004	0,017 ± 0,017	0,119 ± 0,004	0,021 ± 0,004
0,328	0,312 ± 0,004	0,044 ± 0,044	0,325 ± 0,010	0,041 ± 0,000
0,576	0,566 ± 0,019	0,095 ± 0,095	0,572 ± 0,001	0,112 ± 0,003
0,753	0,721 ± 0,003	0,158 ± 0,158	0,733 ± 0,012	0,151 ± 0,009
0,843	0,790 ± 0,004	0,175 ± 0,175	0,816 ± 0,011	0,225 ± 0,009
0,973	0,925 ± 0,008	0,341 ± 0,341	0,920 ± 0,011	0,373 ± 0,011
$a_w$ padrão	F3		F4	
	$a_w$	$X_{eq}$	$a_w$	$X_{eq}$
0,113	0,117 ± 0,004	0,016 ± 0,003	0,123 ± 0,001	0,017 ± 0,000
0,328	0,322 ± 0,011	0,054 ± 0,003	0,326 ± 0,005	0,050 ± 0,006
0,576	0,564 ± 0,006	0,092 ± 0,004	0,576 ± 0,010	0,106 ± 0,000
0,753	0,732 ± 0,004	0,141 ± 0,001	0,755 ± 0,014	0,158 ± 0,003
0,843	0,825 ± 0,004	0,203 ± 0,006	0,813 ± 0,001	0,210 ± 0,000
0,973	0,933 ± 0,001	0,288 ± 0,002	0,928 ± 0,006	0,379 ± 0,015

Média de duas repetições ± desvio padrão. Amostras preparadas com 20 % de maltodextrina (F1), 15 % de maltodextrina + 5 % de pectina (F2), 15 % de maltodextrina + 5 % de proteína isolada de soja (F3) e 10 % de maltodextrina + 5 % de proteína isolada de soja + 5 % de pectina (F4).

O tempo de estabilização do medidor de atividade de água varia conforme o valor de umidade relativa padrão empregado durante as análises. Desta forma, para as medidas

realizadas nas umidades de 11 % e 33 %, o tempo de estabilização foi de aproximadamente 4 h enquanto que para 58 % e 75 % de umidade este tempo foi de 6 h. Para umidades relativas iguais a 84 % e 97 % os tempos de estabilização alcançados foram de 10 h e 15 h, respectivamente. Também foi observado que, mesmo após a estabilização, a atividade de água seguia mudando. Para verificar o quanto esse valor poderia alterar e influenciar nos experimentos foi feito um teste de verificação onde, para uma determinada medida, se acompanhou o valor de atividade de água fornecido pelo equipamento por 2 h após a estabilização e a mudança visualizada foi de apenas 0,001. Com isso, verificou-se que essa variação não era significativa.

Para as análises feitas na umidade relativa de 11 % foi observado uma dessorção da água contida nos pós de antocianinas para as quatro formulações. Sabe-se que as curvas de isotermas de sorção são diferentes para adsorção e dessorção devido ao efeito de histerese. Entretanto, esse fenômeno é pouco significativo nas extremidades das curvas, podendo ser desconsiderado. A Figura 7 mostra como o fenômeno da histerese influencia na isoterma de sorção apresentando as curvas de adsorção e dessorção.

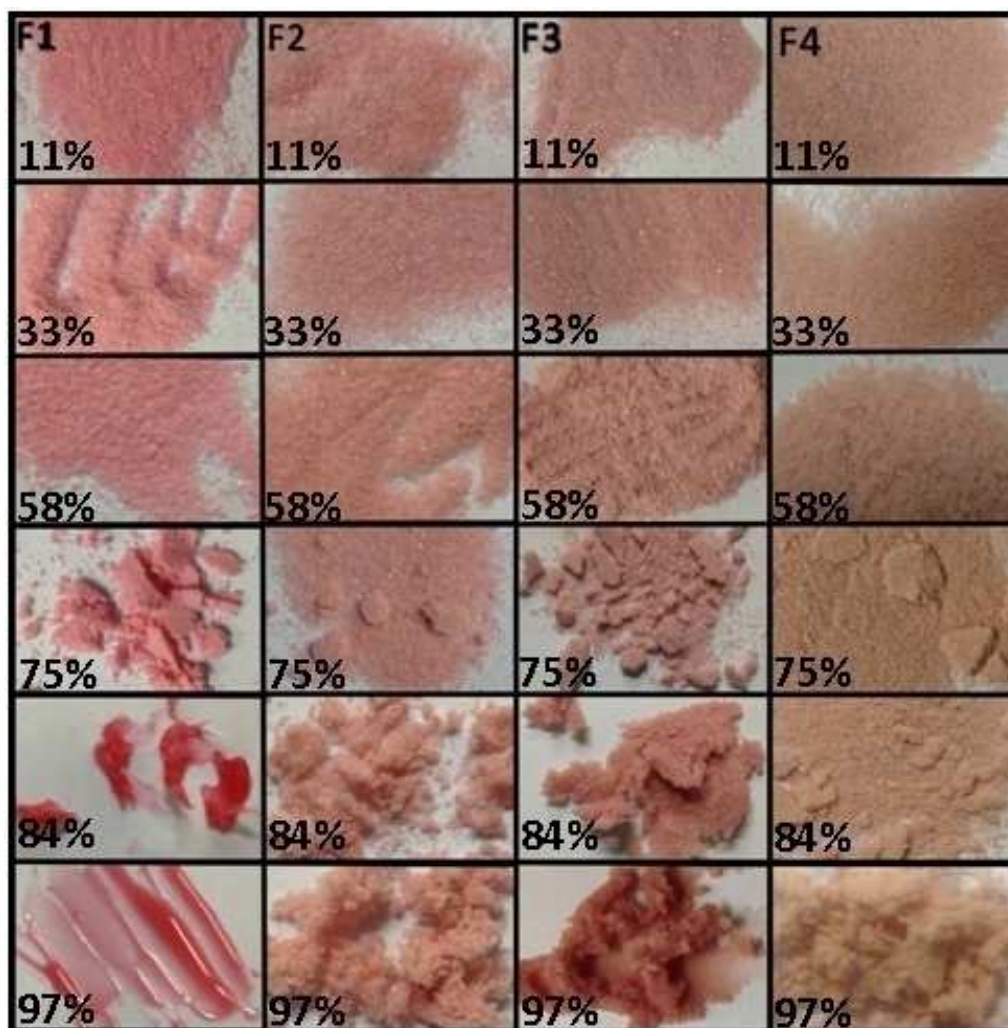


**Figura 7:** Isoterma de sorção generalizada para produtos alimentícios (adaptado de: AL-MUHTASEB, 2002)

As fotografias dos pós de antocianinas após atingirem a umidade de equilíbrio nas atividades de água analisadas estão apresentadas na Figura 8. Pode-se observar que quando expostas à umidade relativa de até 58 % as micropartículas permaneceram na forma de pó solto enquanto que em umidade relativa acima de 75 % foi possível visualizar a ocorrência de *caking*. Segundo Aguilera, Del Valle e Karel (1995) o *caking* é um fenômeno que acarreta na perda de funcionalidade e redução da qualidade do material. Inicialmente, o pó totalmente solto se transforma em torrões devido ao início das formações de pontes entre as partículas; nesta etapa o *caking* pode ser revertido. Logo após vem a aglomeração, onde as pontes são consolidadas de forma irreversível, mas a porosidade do material ainda é mantida. Um estágio ainda mais avançado é a compactação, onde ocorre a perda de integridade do sistema e redução significativa dos espaços entre partículas. No estágio final do *caking* ocorre a solubilização das frações de baixo peso molecular e liquefação da amostra, devido ao alto teor de umidade.

Conforme mostrado na Figura 8: Fotografias dos pós de antocianinas após atingirem a umidade de equilíbrio nas atividades de água de 11 %, 33 %, 58 %, 75 %, 84 % e 97 %. é

possível verificar que a formulação F1, preparada com maltodextrina, atingiu o estágio final do *caking* quando exposta à atividade de água de 97 %, o que pode ser resultado do baixo peso molecular da maltodextrina e de seu caráter hidrossolúvel. A formulação F3, preparada com proteína isolada de soja e maltodextrina, atingiu o estágio de compactação quando expostas à atividade de água de 97 %. Já as formulações F2 (preparadas com pectina e maltodextrina) e F4 (preparadas com e pectina, proteína isolada de soja e maltodextrina), chegaram somente até o estágio de aglomeração, mesmo em atividades de água elevadas.



Amostras preparadas com 20 % de maltodextrina (F1), 15 % de maltodextrina + 5 % de pectina (F2), 15 % de maltodextrina + 5 % de proteína isolada de soja (F3) e 10 % de maltodextrina + 5 % de proteína isolada de soja + 5 % de pectina (F4).

**Figura 8:** Fotografias dos pós de antocianinas após atingirem a umidade de equilíbrio nas atividades de água de 11 %, 33 %, 58 %, 75 %, 84 % e 97 %.

### 4.3 Modelagem das isotermas de sorção

Os modelos utilizados para o ajuste das isotermas de sorção, os valores encontrados para as constantes, o erro relativo médio e o coeficiente de determinação estão apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8:** Valores de erro relativo médio (ERM) e coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para a modelagem matemática das isotermas de sorção.

Modelo	Parâmetro	Valores			
		F1	F2	F3	F4
BET	Xm	0,034	0,037	0,028	0,035
	C	21,213	12,629	26,169	18,199
	$R^2$	0,863	0,900	0,816	0,886
	ERM(%)	23,001	19,198	36,204	21,571
GAB	Xm	0,061	0,062	0,071	0,056
	C	2,985	2,878	2,773	3,887
	K	0,900	0,918	0,833	0,926
	$R^2$	0,998	0,998	0,998	0,999
	ERM(%)	4,653	8,416	5,646	6,343
Chung-Pfost	A	2,669	2,714	2,776	2,646
	B	16,147	15,870	16,231	15,231
	$R^2$	0,991	0,974	0,998	0,994
	ERM(%)	28,890	37,769	21,803	28,380
Henderson	A	8,302	7,292	10,919	8,255
	B	0,990	0,957	1,107	1,005
	$R^2$	0,999	0,994	0,998	0,998
	ERM(%)	7,074	10,102	5,662	9,524
Halsey	A	0,084	0,061	0,089	0,090
	B	0,793	0,918	0,779	0,778
	$R^2$	0,991	0,997	0,979	0,988
	ERM(%)	37,462	20,969	59,328	43,453
Oswin	A	0,083	0,086	0,086	0,084
	B	0,568	0,608	0,470	0,594
	$R^2$	0,997	0,997	0,989	0,998
	ERM(%)	15,941	12,764	23,603	12,834
Smith	A	-0,009	-0,015	0,008	-0,014
	B	-0,301	-0,338	-0,243	-0,326
	$R^2$	0,995	0,991	0,997	0,991
	ERM(%)	14,152	19,093	8,745	19,722
Peleg	k1	15,803	0,204	0,232	-10,120
	n1	2,875	1,263	5,446	3,308
	k2	-15,395	0,418	0,139	10,582
	n2	2,875	9,361	0,910	3,308
	$R^2$	0,981	0,983	0,999	0,976
	ERM(%)	33,707	11,561	6,079	39,134

Os erros e o coeficiente de determinação variaram entre as quatro diferentes formulações. Dentre os modelos analisados, os melhores ajustes foram obtidos os modelos de GAB e de Henderson, uma vez que esses modelos apresentaram ERM menores do que 10. De acordo com Lomauro *et. al* (1985) os valores do erro relativo médio menores do que 10 indicam um ajuste adequado dos modelos de isoterma.

O modelo de Henderson apresentou erro relativo médio um pouco maior que 10% (10,102%) para a formulação F2 mas foram obtidos valores menores que 10% para as outras três formulações (5,662-9,524%) e valores de coeficiente de determinação próximos de 1 (0,994-0,999).

Utilizando o modelo de GAB, foram obtidos erros relativos médios menores que 10% para todas as formulações (4,653-8,416), além de coeficientes de determinação próximos de 1 (0,998-0,999). Com isso, o modelo de GAB foi escolhido para ajustar as isotermas de sorção para a construção do diagrama de fases.

Sormoli *et. al* (2015) ajustaram as isotermas de sorção obtidas para pós de suco de laranja produzidos por *spray drying* por onze diferentes modelos matemáticos e encontraram que o modelo de GAB foi o mais adequado com coeficiente de determinação de 0,996 na temperatura de 20 °C.

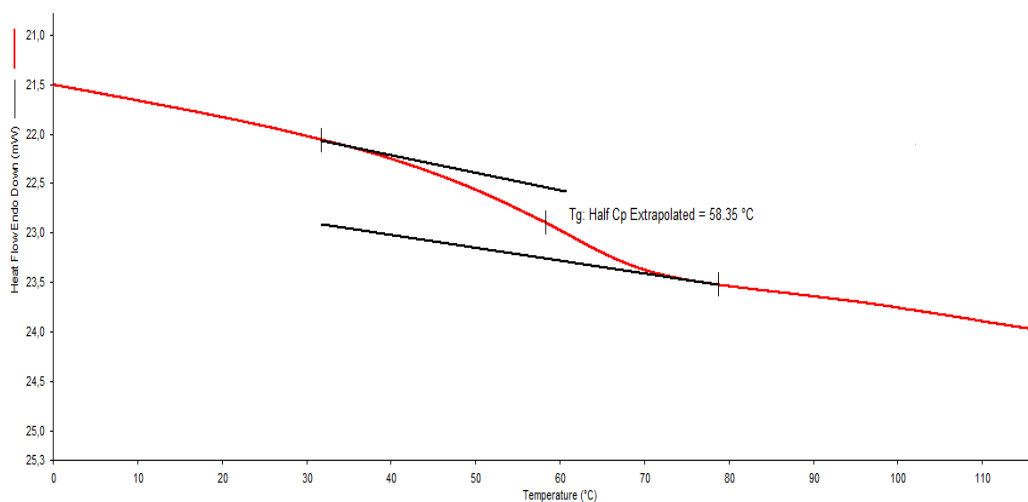
Yogendrarajah *et. al* (2015) e Cassini *et. al* (2006) ajustaram isotermas de sorção obtidas para pimenta preta e proteína texturizada de soja, respectivamente, e também citaram o modelo de GAB como adequado para ajuste.

#### **4.4 Obtenção das condições críticas de armazenamento**

A análise térmica dos pós de antocianinas para cada umidade relativa avaliada foi desenvolvida por calorimetria diferencial exploratória (DSC). As amostras foram submetidas a dois aquecimentos uma vez que o segundo aquecimento reduz a entalpia de relaxação do pó amorfo, que pode aparecer no primeiro aquecimento aumentando assim, a precisão da medida da Tg nos termogramas obtidos.

A Figura 9 apresenta o termograma obtido para os pós de antocianinas preparados com 20 % de maltodextrina como material de parede (F1). A temperatura de transição vítrea foi calculada pelo *software* Pyris 1 ( Perkin Elmer, Norwalk, EUA) a partir da mudança da linha de base e das tangentes, como está exemplificado.

As temperaturas de transição vítrea foram calculadas para as quatro formulações de micropartículas analisadas nas seis umidades relativas e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 9.



**Figura 9:** Termograma obtido para os pós de antocianinas contendo 20 % de maltodextrina (F1) na umidade relativa de 58 % com a respectiva temperatura de transição vítrea.

**Tabela 9:** Temperaturas de transição vítrea (T<sub>g</sub>) dos pós de antocianinas obtidos em diferentes atividades de água.

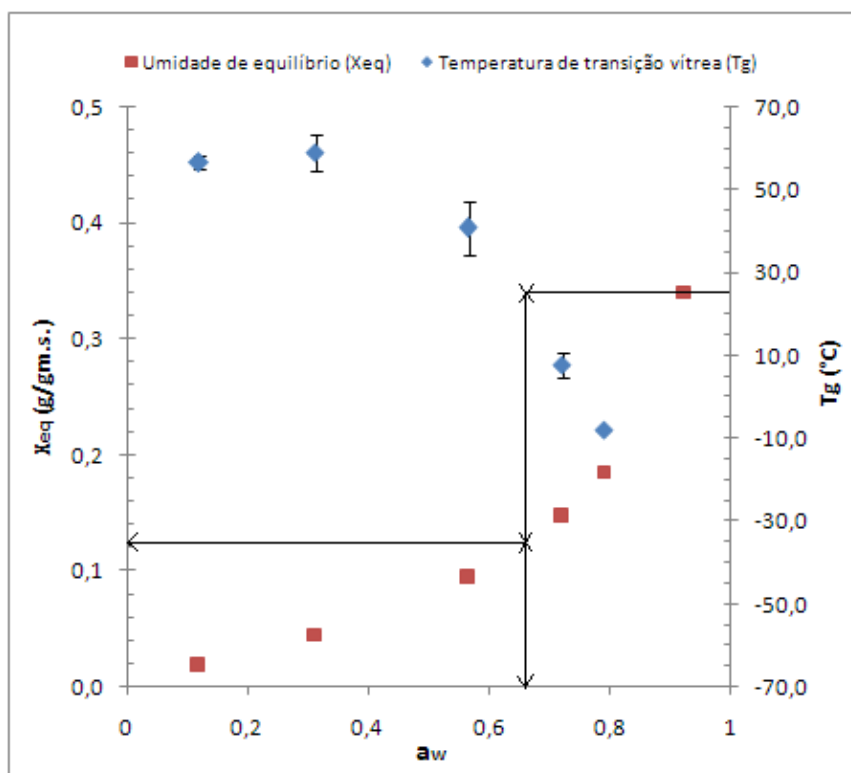
Atividade de água	Temperatura de transição vítrea (°C)			
	F1	F2	F3	F4
0,113	56,5 ± 1,6	58,9 ± 0,9	63,3 ± 3,6	47,8 ± 0,7
0,328	58,9 ± 4,3	58,1 ± 0,3	68,0 ± 1,0	47,2 ± 2,2
0,576	40,8 ± 6,5	43,1 ± 3,5	63,2 ± 3,3	47,8 ± 0,9
0,753	7,7 ± 3,1	-6,6 ± 0,1	6,6 ± 1,4	47,9 ± 0,6
0,843	-7,8 ± 0,2	-20,2 ± 3,4	-12,6 ± 3,0	6,1 ± 2,3
0,973	nd	-62,6 ± 2,4	-29,1 ± 1,0	-18,7 ± 1,1

Média de duas repetições ± desvio padrão. nd: não determinado. Amostras preparadas com 20 % de maltodextrina (F1), 15 % de maltodextrina + 5 % de pectina (F2), 15 % de maltodextrina + 5 % de proteína isolada de soja (F3) e 10 % de maltodextrina + 5 % de proteína isolada de soja + 5 % de pectina (F4).

Não foi possível visualizar a mudança da linha de base na curva obtida para a formulação F1 na atividade de água de 97 %. Este comportamento pode estar relacionado com a quantidade de amostra contida dentro do recipiente metálico no momento da sua preparação influenciando, desta forma, a distribuição uniforme do fluxo de calor dentro do recipiente metálico.

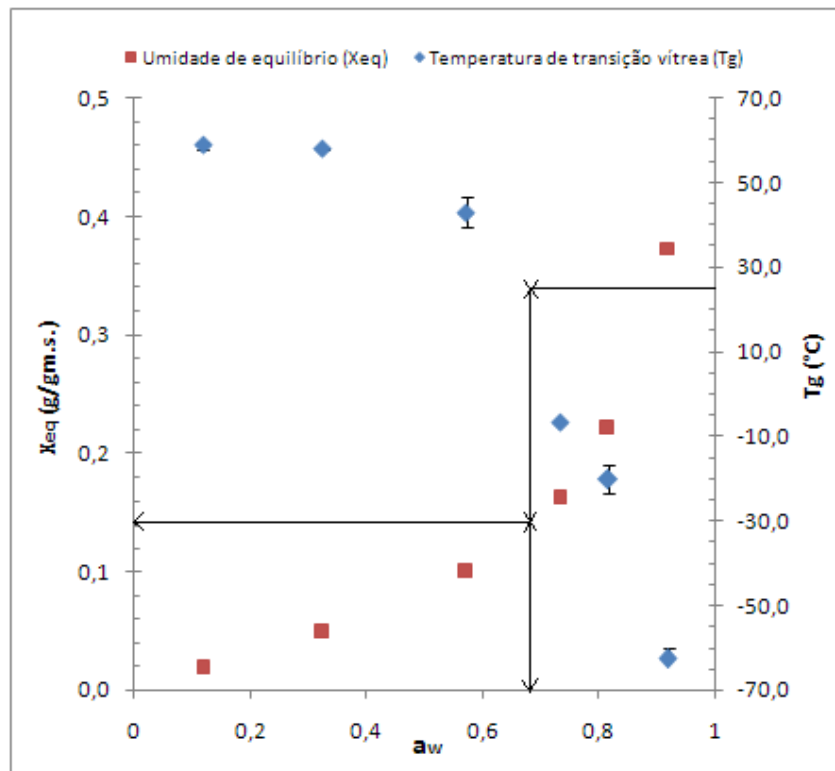
Para determinar as condições críticas de armazenamento dos pós de antocianinas, as isotermas de sorção foram plotadas juntamente com os valores encontrados para temperatura de transição vítrea. A isoterma de sorção é proveniente dos parâmetros obtidos durante a modelagem matemática utilizando o modelo de GAB.

As Figuras de 10 a 13 mostram as isotermas e os valores da Tg para as quatro formulações investigadas. Nestes gráficos estão mostrados como foram obtidos os valores críticos de atividade de água e umidade de equilíbrio, considerando uma temperatura de 25 °C. A partir da reta horizontal na temperatura de 25 °C no eixo da ordenada da direita até a curva de Tg encontra-se a atividade de água. Na reta vertical a partir deste ponto até a isoterma encontra-se a umidade de equilíbrio ( $X_{eq}$ ).

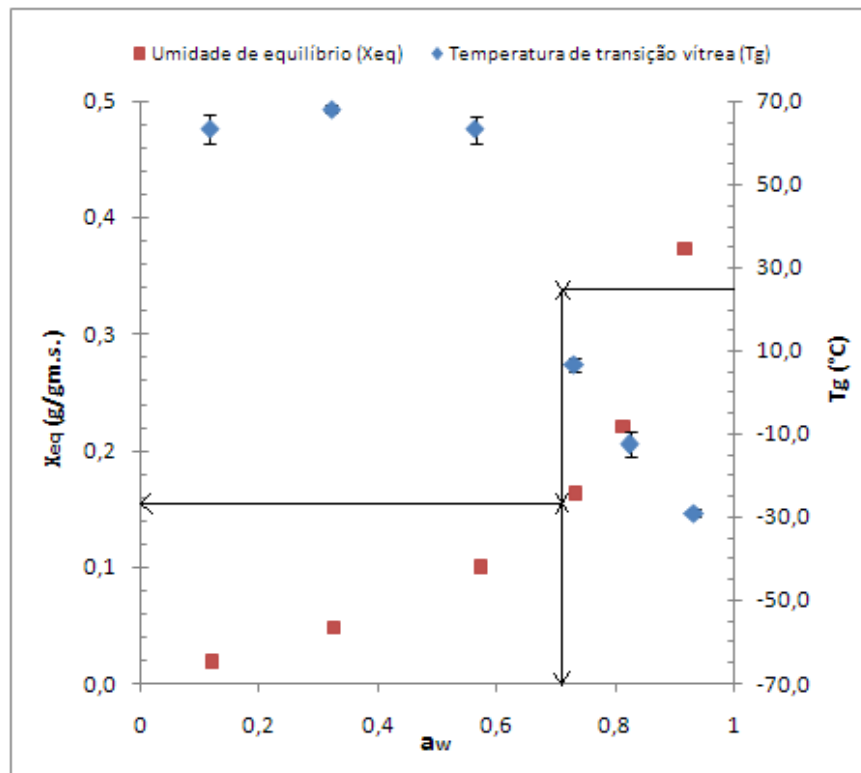


**Figura 10:** Variação da temperatura de transição vítrea e da umidade de equilíbrio em função da atividade de água para os pós de antocianinas produzidos com 20% de maltodextrina (F1).

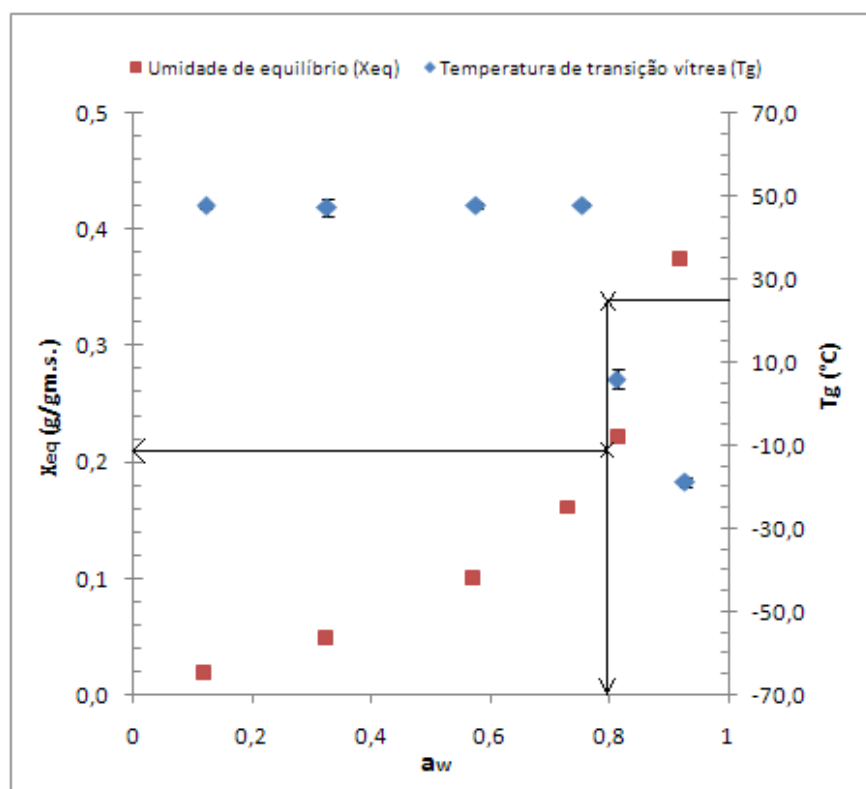




**Figura 11:** Variação da temperatura de transição vítrea e da umidade de equilíbrio em função da atividade de água para os pós de antocianinas produzidos com 5 % de pectina e 15 % de maltodextrina (F2).



**Figura 12:** Variação da temperatura de transição vítrea e da umidade de equilíbrio em função da atividade de água para os pós de antocianinas produzidas com 5 % de proteína isolada de soja e 15 % de maltodextrina (F3).



**Figura 13:** Variação da temperatura de transição vítrea e da umidade de equilíbrio em função da atividade e de água para os pós de antocianinas produzidas com 5 % de pectina, 5 % de proteína isolada de soja e 10 % de maltodextrina (F4).

A Tabela 10 mostra os valores críticos de atividade de água e de umidade encontrados para os pós de antocianinas obtidos para as quatro diferentes formulações.

**Tabela 10:** Valores críticos de atividade de água e de umidade para os pós de antocianinas preparados em quatro diferentes formulações para temperatura de 25°C.

Formulação	Atividade de água crítica	Umidade crítica (g.g <sup>-1</sup> m.s.)
F1	0,662	0,122
F2	0,681	0,142
F3	0,712	0,158
F4	0,797	0,210

Amostras preparadas com 20 % de maltodextrina (F1), 15 % de maltodextrina + 5 % de pectina (F2), 15 % de maltodextrina + 5 % de proteína isolada de soja (F3) e 10 % de maltodextrina + 5 % de proteína isolada de soja + 5 % de pectina (F4).

Os valores críticos são os valores máximos de atividade de água (umidade relativa de equilíbrio onde as micropartículas são armazenadas) e conteúdo de água que as micropartículas podem ser expostas sem ocorrência de alterações estruturais.

Analisando os resultados da Tabela 10 é possível verificar que a formulação que contém apenas maltodextrina (20 %) (F1) é a que apresenta menores valores críticos de

atividade de água e de umidade, visto que a maltodextrina é um material hidrossolúvel, degradando sua estrutura mais facilmente quando exposta à umidade. A adição de pectina e proteína isolada de soja em diferentes proporções (F2, F3 e F4) proporcionaram aumento nos valores críticos de atividade de água e umidade trazendo maior estabilidade estrutural para as micropartículas.

Tonon *et al.* (2009) microencapsularam o suco de açaí com maltodextrina 10 DE, goma arábica, maltodextrina 20 DE e fécula de mandioca através da técnica de atomização. Os valores críticos obtidos para atividade de água variaram entre 0,535 e 0,574 e para a umidade os valores ficaram na faixa de 0,061 e 0,100 g.g<sup>-1</sup> m.s.. Neste caso, foram utilizados apenas carboidratos como material de parede e os materiais não foram utilizados em conjunto em diferentes proporções.

Frascareli *et al.* (2012) microencapsularam óleo de café utilizando goma arábica, maltodextrina e proteína isolada do soro do leite em diferentes proporções através da técnica de *spray drying* e encontraram valores críticos de atividade de água entre 0,620 e 0,938 e para umidade entre 0,12 e 0,22 g.g<sup>-1</sup> m.s.. Os valores críticos maiores foram obtidos utilizando maltodextrina e proteína isolada do soro do leite em uma proporção de 3:1 como material de parede.

Com os resultados obtidos no presente trabalho e por Frascareli *et al.*(2012), é possível verificar que utilização de misturas de materiais com diferentes proporções trouxe maior estabilidade estrutural para as micropartículas. A formulação que possui proteína isolada de soja, pectina e maltodextrina (F4) foi a que obteve maiores valores críticos de atividade de água e umidade.

#### 4.5 Análise de solubilidade

Os resultados das análises de solubilidade dos pós de antocianinas em suco de uva e leite integral são mostrados na Tabela 11 juntamente com os resultados encontrados por Souza (2014) utilizando água como solvente.

**Tabela 11:** Solubilidade dos pós de antocianinas obtidos para água, suco de uva e leite integral a 25 °C.

Formulação	Solubilidade em água (%)	Solubilidade em suco de uva (%)	Solubilidade em leite (%)
F1	21,28 ± 0,26 <sup>A,b</sup>	24,92 ± 2,99 <sup>AB,a</sup>	20,26 ± 1,35 <sup>A,b</sup>
F2	16,09 ± 2,71 <sup>B,b</sup>	29,99 ± 1,74 <sup>A,a</sup>	13,77 ± 0,04 <sup>B,b</sup>
F3	16,11 ± 0,84 <sup>B,c</sup>	27,92 ± 3,89 <sup>AB,a</sup>	20,97 ± 2,72 <sup>A,b</sup>
F4	15,07 ± 1,59 <sup>B,a</sup>	19,49 ± 3,90 <sup>B,a</sup>	14,72 ± 2,30 <sup>B,a</sup>

Média de três repetições ± desvio padrão. Letras minúsculas iguais na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ). Letras maiúsculas iguais na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ). Amostras preparadas com 20 % de maltodextrina (F1), 15 % de maltodextrina + 5 % de pectina (F2), 15 % de maltodextrina + 5 % de proteína isolada de soja (F3) e 10 % de maltodextrina + 5 % de proteína isolada de soja + 5 % de pectina (F4).

A menor solubilidade em leite, quando comparada ao suco de uva, na formulação F3, que contém proteína isolada de soja, pode ser explicada pelo ponto isoelétrico. A proteína isolada de soja, em soluções aquosas, apresenta uma faixa de pH situada aproximadamente entre 4,5 e 6,5 onde sua solubilidade é praticamente nula devido à ocorrência da máxima interação entre seus grupos e ausência de cargas livres para interagir com a água em solução (SOUZA, 2014). O pH do suco de uva e do leite puro é de 3,11 e 6,73, respectivamente. Logo a solubilidade das formulações com proteína isolada de soja é menor no leite e na água do que no suco de uva.

Com exceção da formulação F4 (10 % de maltodextrina + 5 % proteína isolada de soja + 5 % pectina), cuja solubilidade não apresenta diferença estatística nos três meios, as outras formulações apresentaram valores maiores de solubilidade no suco de uva do que na água, mostrando que o pH ácido e a presença de moléculas complexas no meio facilitam a solubilidade das micropartículas.

As solubilidades no leite e na água não apresentaram diferença estatística para três das quatro formulações e esta semelhança pode estar associada ao pH dos dois meios que são muito próximos.

#### 4.6 Análise colorimétrica

A Tabela 12 mostra os resultados obtidos na análise colorimétrica após a adição dos pós de antocianinas ao suco de uva e ao leite integral. Os valores para o suco de uva ( $L^*=3,64$ ;  $a^*=8,15$ ;  $b^*=1,09$ ) e o para o leite integral ( $L^*=80,06$ ;  $a^*=-2,47$ ;  $b^*=4,18$ ) foram medidos com a finalidade de referência.

**Tabela 12:** Parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  medidos por análise colorimétrica após a adição das micropartículas no suco de uva e no leite.

Amostra	Suco de Uva			Leite		
	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$L^*$	$a^*$	$b^*$
F1	$4,18 \pm 0,26^b$	$9,00 \pm 0,43^c$	$0,98 \pm 0,03^c$	$78,78 \pm 0,17^a$	$-2,96 \pm 0,12^a$	$2,61 \pm 0,07^a$
F2	$3,93 \pm 0,41^b$	$7,22 \pm 0,23^d$	$0,48 \pm 0,15^c$	$78,56 \pm 0,66^a$	$-2,88 \pm 0,04^a$	$2,98 \pm 0,36^a$
F3	$5,41 \pm 0,24^a$	$15,26 \pm 0,87^a$	$3,51 \pm 0,48^a$	$79,12 \pm 0,30^a$	$-3,01 \pm 0,12^a$	$2,88 \pm 0,12^a$
F4	$6,04 \pm 0,06^a$	$13,38 \pm 0,21^b$	$2,13 \pm 0,20^b$	$77,18 \pm 0,24^b$	$-2,84 \pm 0,15^a$	$2,60 \pm 0,16^a$

Média de três repetições  $\pm$  desvio padrão. <sup>a,b,c,d</sup> Letras iguais na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ). Amostras preparadas com 20 % de maltodextrina (F1), 15 % de maltodextrina + 5 % de pectina (F2), 15 % de maltodextrina + 5 % de proteína isolada de soja (F3) e 10 % de maltodextrina + 5 % de proteína isolada de soja + 5 % de pectina (F4).

As alterações nos parâmetros colorimétricos podem estar associadas à cor dos materiais de parede usados. Cada material possui uma coloração característica: pectina ( $L^*=77,14$ ;  $a^*=2,27$ ;  $b^*=11,25$ ), proteína isolada de soja ( $L^*=78,47$ ;  $a^*=1,31$ ;  $b^*=20,66$ ) e maltodextrina ( $L^*=90,32$ ;  $a^*=-0,28$ ;  $b^*=4,35$ ) (SOUZA, 2014).

A adição das micropartículas no suco de uva aumentou a luminosidade, o que significa que o distanciou do preto. No suco, o parâmetro  $a^*$  é positivo, o que representa sua

coloração avermelhada, mas pode-se notar que ao adicionar os pós de antocianinas esse parâmetro sofreu influência para as formulações F3 e F4. No caso do parâmetro  $b^*$  os valores também foram positivos, mas bem próximos a zero. Comparando com o suco puro, novamente os valores para as formulações F3 e F4 foram os que tiveram alterações.

Para o caso do leite, a adição dos pós o distanciou levemente do branco e o parâmetro  $a^*$ , que já é negativo, diminuiu. O parâmetro  $b^*$  baixou para todas as formulações, o que representa que as amostras se tornaram menos amareladas após a adição das micropartículas. Os valores dos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$  após a adição das micropartículas foram os mesmos estatisticamente para todas as formulações.

Nas formulações F3 e F4 no suco de uva, que possuem proteína isolada de soja e a solubilidade é alta no pH ácido, pode-se notar um aumento no parâmetro  $a^*$ , o que indica presença do cátion flavílico, que é a forma predominante nesta faixa de pH e possui coloração vermelho vivo. Ocorreu também o aumento do parâmetro  $b^*$  devido aos materiais de parede, que possui valores altos para  $b^*$ , principalmente a proteína isolada de soja ( $b^*=20,66$ ).

No pH do leite (6,73), as antocianinas passam para estrutura química carbinol ou chalcona, que são moléculas incolores (SOUZA, 2014). Logo, a adição das antocianinas no leite não aumentou o parâmetro  $a^*$ .

Na Tabela 13 são mostrados os valores para o parâmetro  $\Delta E^*_{ab}$ , que representa a diferença total de cor do suco de uva e do leite integral contendo os pós de antocianinas.

**Tabela 13:** Valores do parâmetro  $\Delta E^*_{ab}$  que representa a diferença de cor entre os brancos e as soluções com as micropartículas.

Amostra	Suco de Uva	Leite
	$\Delta E^*_{ab}$	
F1	0,88 ± 0,46 <sup>c</sup>	2,01 ± 0,15 <sup>b</sup>
F2	1,20 ± 0,13 <sup>c</sup>	2,24 ± 0,73 <sup>a,b</sup>
F3	7,85 ± 0,98 <sup>a</sup>	1,78 ± 0,09 <sup>b</sup>
F4	5,88 ± 0,21 <sup>b</sup>	3,31 ± 0,30 <sup>a</sup>

Média de três repetições ± desvio padrão. <sup>a,b,c</sup> Letras iguais na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ). Amostras preparadas com 20 % de maltodextrina (F1), 15 % de maltodextrina + 5 % de pectina (F2), 15 % de maltodextrina + 5 % de proteína isolada de soja (F3) e 10 % de maltodextrina + 5 % de proteína isolada de soja + 5 % de pectina (F4).

Segundo Obón *et al.* (2009), as variações de cor começam a ser perceptíveis para  $\Delta E^*_{ab} > 5$ . Então, pode-se verificar que a adição das partículas no leite não trouxe variações notáveis na sua coloração e para o suco de uva apenas as formulações F3 e F4, que apresentam proteína isolada de soja, apresentaram variações significativas.



## 5 Conclusão e Trabalhos Futuros

Este estudo obteve as isotermas de sorção na temperatura de 25 °C de micropartículas de antocianinas preparadas com quatro diferentes formulações de materiais de parede. Oito modelos matemáticos foram ajustados aos dados experimentais, sendo os modelos de GAB e Henderson os que apresentaram menor erro relativo (4,653 - 8,416 e 5,662 - 10,102) e coeficientes de determinação mais próximos de 1 (0,998 - 0,999 e 0,994 - 0,999).

As temperaturas de transição vítrea foram determinadas por análise térmica e, analisando-as juntamente com as isotermas de sorção, foi possível determinar as condições críticas de armazenamento para as quatro diferentes formulações. Foi escolhida a temperatura de 25 °C e se verificou que a formulação F1 contendo apenas maltodextrina na sua composição apresentou os menores valores críticos de atividade de água (0,662) e umidade (0,122 g.g<sup>-1</sup>m.s.) enquanto a formulação F4 (5 % pectina, 5 % proteína isolada de soja e 10 % maltodextrina) apresentou os maiores valores críticos para atividade de água (0,797) e umidade (0,210 g.g<sup>-1</sup>m.s.).

As formulações F2 (15 % maltodextrina e 5 % pectina), F3 (15 % maltodextrina e 5 % proteína isolada de soja) e F4 (10 % maltodextrina, 5 % proteína isolada de soja e 5 % pectina) apresentaram valores críticos de atividade de água e umidade de equilíbrio maiores do que a formulação contendo maltodextrina pura, indicando que a utilização de misturas de materiais de parede confere maior estabilidade estrutural para as micropartículas.

A solubilidade das micropartículas foi semelhante no leite integral e na água, o que pode ser explicado pela proximidade dos pHs dos meios. Já no suco de uva, a solubilidade foi maior do que em água, o que mostra que pH ácido e os meios multicomponentes facilitam a solubilização das micropartículas.

Além disso, as formulações F3 (proteína isolada de soja com maltodextrina) e F4 (proteína isolada de soja com pectina e maltodextrina) influenciaram na coloração quando dissolvidas em meio ácido (suco de uva). Isto mostra que é possível utilizar estas duas composições como corante natural na indústria de alimentos somente em sistemas alimentares com pH ácido devido a maior estabilidade e potencial corante das antocianinas nessas condições.

Para trabalhos futuros, sugere-se a obtenção do calor de sorção isostérico através de análise térmica por DSC e predição teórica das isotermas de sorção em diferentes temperaturas pela metodologia proposta por Staudt *et. al* (2013), onde as isotermas de sorção são preditas para diferentes temperaturas conhecendo a isoterma para uma temperatura e o calor de sorção isostérico de uma única amostra com umidade conhecida. Além disso, seria interessante a realização de análises de microscopia eletrônica de varredura ou espectrofotometria no infravermelho por metodologia FTIR (*Fourier Transform Infrared*) das microcápsulas após atingirem o equilíbrio.





## 6 Referências

Aguilera, M.J.; Del Valle. *et al.* Caking phenomena in amorphous food powder. Trends in Food Science and Technology, v.6, n.5, p.149-155, 1995.

Ahmed, M., M. S. Akter, *et al.* Encapsulation by spray drying of bioactive components, physicochemical and morphological properties from purple sweet potato. LWT - Food Science and Technology, v.43, n.9, p.1307-1312. 2010.

Ali, H. M., W. Almagribi, *et al.* Antiradical and reductant activities of anthocyanidins and anthocyanins, structure-activity relationship and synthesis. Food Chemistry. 2015.

Al-Muhtaseb, A. H., W. A. M. Mcminn, *et al.* Moisture Sorption Isotherm Characteristics of Food Products: A Review. Food and Bioproducts Processing, v.80, n.2, p.118-128. 2002.

Basu, S., U. S. Shivhare, *et al.* Models for Sorption Isotherms for Foods: A Review. Drying Technology, v.24, n.8, 2015/09/14, p.917-930. 2006.

Bazardeh, M. E. e M. Esmaili. Sorption isotherm and state diagram in evaluating storage stability for sultana raisins. Journal of Stored Products Research, v.59, p.140-145. 2014.

Boari Lima, A. D. J., A. Duarte Corrêa, *et al.* Caracterização química do fruto jabuticaba (*Myrciaria cauliflora* Berg) e de suas frações. Archivos Latinoamericanos de Nutrición, v.58, p.416-421. 2008.

Brunauer, S., P. H. Emmett, *et al.* Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Journal of the American Chemical Society, v.60, n.2, p.309-319. 1938.

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

Cassini, A. S., L. D. F., Marczak, *et al.* Water adsorption isotherms of texturized soy protein. Journal of Food Engineering, v.77, n.1, p.194-199. 2006.

Castañeda-Ovando, A., M. D. L. Pacheco-Hernández, *et al.* Chemical studies of anthocyanins: A review. Food Chemistry, v.113, n.4, p.859-871. 2009.

Chen, C. Evaluation of Air Oven Moisture Content Determination Methods for Rough Rice. Biosystems Engineering, v.86(4), p.447-457. 2003.

Chung, D. S. e H. B. Pfost. Adsorption and desorption of water vapor by cereal grains and their products. Part II: Development of the general isotherm equation. Transactions of the ASAE, v.10, p.552-555. 1967.

Cunningham, W. C. Use of water activity characteristics enables a simplified approach for defining the reference moisture condition for FDA cocoa powder in-house reference material. Analytical and Bioanalytical Chemistry, v.405, n.26, p.8615-8620. 2013.

Desai, K. G. H. e H. Jin Park. Recent Developments in Microencapsulation of Food Ingredients. Drying Technology, v.23, n.7, 2015/10/05, p.1361-1394. 2005.

Dessimoni-Pinto, N. A. V., W. A. Moreira, *et al.* Jaboticaba peel for jelly preparation: an alternative technology. Food Science and Technology (Campinas), v.31, p.864-869. 2011.

Fernandes, A., N. F. Brás, *et al.* Understanding the Molecular Mechanism of Anthocyanin Binding to Pectin. Langmuir, v.30, n.28, p.8516-8527. 2014.

Fernandes, I., A. Faria, *et al.* Bioavailability of anthocyanins and derivatives. Journal of Functional Foods, v.7, p.54-66. 2014.

Francis, F. J. e P. C. Markakis. Food colorants: Anthocyanins. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, v.28, n.4, p.273-314. 1989.

Frascareli, E. C., V. M. Silva, *et al.* Determination of critical storage conditions of coffee oil microcapsules by coupling water sorption isotherms and glass transition temperature. International Journal of Food Science & Technology, v.47, n.5, p.1044-1054. 2012.

Garcia-Amezquita, L. E., J. Welti-Chanes, *et al.* Freeze-drying: The Basic Process. In: (Ed.). Encyclopedia of Food and Health. Oxford: Academic Press, 2015. Freeze-drying: The Basic Process, p.104-109

Ghosh, S. K. Functional Coatings and Microencapsulation: A General Perspective. 2006.

Halsey, G. Physical Adsorption on Non-Uniform Surfaces. The Journal of Chemical Physics, v.16, n.10, p.931-937. 1948.

Henderson, S. M. A basic concept of equilibrium moisture. Agriculture Engineering, v.33, p.29-32. 1952.

Jamekhorshid, A., S. M. Sadrameli, *et al.* A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.31, p.531-542. 2014.

Laokuldilok, T. e N. Kanha. Effects of processing conditions on powder properties of black glutinous rice (*Oryza sativa* L.) bran anthocyanins produced by spray drying and freeze drying. LWT - Food Science and Technology, v.64, n.1, p.405-411. 2015.

Leite, J. T. D. C., F. E. X. Murr, *et al.* Transições de fases em alimentos: influência no processamento e na armazenagem. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, v.7, p.83-96. 2005.

Lomauro, C. J., A. S. Bakshi, *et al.* Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part I: Fruit, vegetable and meat products. Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie, v.18, n.2, p.111-117. 1985.

Madene, A., M. Jacquot, *et al.* Flavour encapsulation and controlled release – a review. International Journal of Food Science & Technology, v.41, n.1, p.1-21. 2006.

Mao, L., Y. Roos, *et al.* Effect of maltodextrins on the stability and release of volatile compounds of oil-in-water emulsions subjected to freeze-thaw treatment. Food Hydrocolloids, v.50, p.219-227. 2015.

Nesterenko, A., I. Alric, *et al.* Comparative study of encapsulation of vitamins with native and modified soy protein. Food Hydrocolloids, v.38, p.172-179. 2014.

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

Oliveira, A. L. D., M. A. Brunini, *et al.* Caracterização tecnológica de jaboticabas 'Sabará' provenientes de diferentes regiões de cultivo. Revista Brasileira de Fruticultura, v.25, p.397-400. 2003.

Panisello, C., B. Pena, *et al.* Polysulfone microcapsules with different wall morphology. Journal of Applied Polymer Science, v.129, n.3, Aug, p.1625-1636. 2013.

Park, K. J., A. Bin, *et al.* Obtenção das isotermas de sorção e modelagem matemática para a pêrabartlett (*Pyrus sp.*) Com e sem desidratação osmótica. Food Science and Technology (Campinas), v.21, p.73-77. 2001.

Peleg, M. Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. Journal of Food Process Engineering, v.16, n.1, p.21-37. 1993.

Roos, Y. Characterization of food polymers using state diagrams. Journal of Food Engineering, v.24, n.3, p.339-360. 1995.

Rutz, J. K., R. C. Zambiasi, *et al.* Microencapsulation of purple Brazilian cherry juice in xanthan, tara gums and xanthan-tara hydrogel matrixes. Carbohydrate Polymers, v.98, n.2, p.1256-1265. 2013.

Santos, D. T. e M. A. A. Meireles. Optimization of bioactive compounds extraction from jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*) skins assisted by high pressure CO<sub>2</sub>. Innovative Food Science & Emerging Technologies, v.12, n.3, p.398-406. 2011.

Shahidi, F. e X. Q. Han. Encapsulation of food ingredients. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, v.33, n.6, p.501-47. 1993.

Simic, M. G. e M. Karel. Autoxidation in Food and Biological Systems. Springer Science & Business Media, p.193. 1980.

Smith, S. E. The sorption of water vapor by high polymers. Journal of the American Chemical Society, v.69, n.3, p.646-651. 1947.

Souza, A. C. P. Caracterização e estabilidade de micropartículas de antocianinas extraídas do bagaço da produção do suco de jaboticaba. Departamento de

Engenharia Química, UFRGS, Porto Alegre, 2014. 105 p.

Sormoli, M. E. e T. A. Langrish. Moisture sorption isotherms and net isosteric heat of sorption for spray-dried pure orange juice powder. LWT-Food Science and Technology, v.62, n.1, p.875-882. 2015.

Staudt, P. B., I. C. Tessaro, *et al.* A new method for predicting sorption isotherms at different temperatures: Extension to the GAB model. Journal of Food Engineering, v.118, n.3, p.247-255. 2013.

Tonon, R. V., A. F. Baroni, *et al.* Water sorption and glass transition temperature of spray dried açai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice. Journal of Food Engineering, v.94, n.3-4, p.215-221. 2009.

Van Den Berg, C., D. Simatos, *et al.* Development of B.E.T.-Like Models for Sorption of Water on Foods, Theory and Relevance. In: (Ed.). Properties of Water in Foods: Springer Netherlands, v.90, p.119-131. 1985.

Vasisht, N., A. G. Gaonkar, *et al.* Chapter 3 - Applications of Mass and Heat Transfer in Microencapsulation Processes. In: (Ed.). Microencapsulation in the Food Industry. San Diego: Academic Press, 2014. Chapter 3 - Applications of Mass and Heat Transfer in Microencapsulation Processes, p.25-32

Waterhouse, A. L. Determination of Total Phenolics. Current Protocols in Food Analytical Chemistry: John Wiley & Sons, Inc., 2002.

Wrolstad, R. E., R. W. Durst, *et al.* Tracking color and pigment changes in anthocyanin products. Trends in Food Science & Technology, v.19, n.9, p.423-428. 2005.

Wu, S.-B., K. Dastmalchi, *et al.* Metabolite Profiling of Jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*) and Other Dark-Colored Fruit Juices. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v.60, n.30, p.7513-7525. 2012.

Wu, S.-B., C. Long, *et al.* Phytochemistry and health benefits of jaboticaba, an emerging fruit crop from Brazil. Food Research International, v.54, n.1, p.148-159. 2013.

Wu, S.-B., J. Wu, *et al.* Bioactive and Marker Compounds from Two Edible Dark-Colored *Myrciaria* Fruits and the Synthesis of Jaboticabin. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v.61, n.17, p.4035-4043. 2013.

Yanniotis, S. e J. Ā. Blahovec. Model analysis of sorption isotherms. LWT - Food Science and Technology, v.42, n.10, p.1688-1695. 2009.

Yogendrarajah, P., S. Samapundo, *et al.* Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of whole black peppercorns (*Piper nigrum* L.). LWT-Food Science and Technology. v.64, n.1, p.177-188. 2015.

Zhao, J.-H., F. Liu, *et al.* State diagram for freeze-dried mango: Freezing curve, glass transition line and maximal-freeze-concentration condition. Journal of Food Engineering, v.157, p.49-56. 2015