

Microencapsulamento de Óleo de Pequi Revestido com
Goma de Cajueiro e Quitosana por Coacervação Complexa
Seguida de Secagem por *Spray Drying* ou Liofilização



**Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Agroindústria Tropical
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**

**BOLETIM DE PESQUISA
E DESENVOLVIMENTO
168**

**Microencapsulamento de Óleo de Pequi
Revestido com Goma de Cajueiro e Quitosana
por Coacervação Complexa Seguida de
Secagem por *Spray Drying* ou Liofilização**

Luana Carvalho da Silva
Marília Alves do Nascimento
Luana Guabiraba Mendes
Tiago Linhares Cruz Tabosa Barroso
Roselayne Ferro Furtado
José Maria Correia da Costa
Celli Rodrigues Muniz
André Luiz Herzog Cardoso

Unidade responsável pelo conteúdo e edição:

Embrapa Agroindústria Tropical
Rua Dra. Sara Mesquita 2270, Pici
CEP 60511-110 Fortaleza, CE
Fone: (85) 3391-7100
Fax: (85) 3391-7109
www.embrapa.br/agroindustria-tropical
www.embrapa.br/fale-conosco

Comitê Local de Publicações
da Embrapa Agroindústria Tropical

Presidente
Gustavo Adolfo Saavedra Pinto

Secretária-executiva
Celli Rodrigues Muniz

Secretária-administrativa
Eveline de Castro Menezes

Membros
*Marlos Alves Bezerra, Ana Cristina Portugal
Pinto de Carvalho, Deborah dos Santos Garruti,
Dheyne Silva Melo, Ana Iraidy Santa Brígida,
Eliana Sousa Ximenes*

Supervisão editorial
Ana Elisa Galvão Sidrim

Revisão de texto
José Cesamildo Cruz Magalhães

Normalização bibliográfica
Rita de Cassia Costa Cid

Projeto gráfico da coleção
Carlos Eduardo Felice Barbeiro

Editoração eletrônica
Ariilo Nobre de Oliveira

Fotos da capa
Leto Saraiva Rocha

1ª edição
On-line (2018)

Todos os direitos reservados.

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Embrapa Agroindústria Tropical

Microencapsulamento de óleo de pequi revestido com goma de cajueiro e quitosana por
coacervação complexa seguida de secagem por *spray drying* ou liofilização / Silva,
Luana Carvalho da... [et al.]. – Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2018.

23 p. : il. ; 16 cm x 22 cm – (Boletim de pesquisa e desenvolvimento / Embrapa
Agroindústria Tropical, ISSN 1679-6543; 168).

Publicação disponibilizada on-line no formato PDF.

1. Silva, Luana Carvalho da. 2. Nascimento, Marília Alves do. 3. Mendes, Luana
Guabiraba. 4. Barroso, Tiago Linhares Cruz Tabosa. 5. Furtado, Roselayne Ferro. 6. Costa,
José Maria Correia da. 7. Muniz, Celli Rodrigues. 8. Cardoso, André Luiz Herzog. I. *Caryocar
coriaceum*. II. Óleo vegetal. III. Goma de cajueiro. IV. Quitosana. V. Técnicas de secagem.
VI. Série.

CDD 610.28

Sumário

Resumo	4
Abstract	6
Introdução.....	7
Material e Métodos	8
Resultados e Discussão	12
Conclusão.....	19
Referências	19

Microencapsulamento de Óleo de Pequi Revestido com Goma de Cajueiro e Quitosana por Coacervação Complexa Seguida de Secagem por *Spray Drying* ou Liofilização

Luana Carvalho da Silva¹
Marília Alves do Nascimento²
Luana Guabiraba Mendes³
Tiago Linhares Cruz Tabosa Barroso⁴
Roselayne Ferro Furtado⁵
José Maria Correia da Costa⁶
Celli Rodrigues Muniz⁷
André Luiz Herzog Cardoso⁸

Resumo - As micropartículas de óleo de pequi obtidas por coacervação complexa podem ser desidratadas, estendendo seu tempo de estocagem e favorecendo a comercialização. Este trabalho teve o objetivo de avaliar o microencapsulamento do óleo de pequi revestido de goma de cajueiro/ quitosana (GC/QT) ou goma arábica/ quitosana (GA/QT), por coacervação complexa e submetidas à secagem por liofilização ou *spray drying*. Os processos realizados com GC/QT apresentaram rendimentos aproximados aos realizados com GA/QT e melhor eficiência de encapsulamento, embora tenham resultado em partículas com menor solubilidade. Comparando-se as técnicas de secagem, as micropartículas submetidas à liofilização tiveram maior rendimento e solubilidade, enquanto aquelas secas por *spray drying* tiveram maior eficiência de encapsulamento. Com relação à morfologia, as micropartículas secas por *spray drying* apresentaram uma estrutura mais

¹ Química, mestre em Recursos Naturais, Fortaleza, CE

² Bióloga, mestre em Recursos Naturais, Fortaleza, CE

³ Engenheira de alimentos, doutoranda do Renorbio, Fortaleza, CE

⁴ Graduando em Engenharia de alimentos da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE

⁵ Bióloga, doutora em Biotecnologia, pesquisadora da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE

⁶ Engenheiro químico, professor da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE

⁷ Bióloga, doutora em Biotecnologia, analista da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE

⁸ Químico, professor da Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, CE

homogênea, com ausência de poros e rachaduras. Conclui-se que GC/QT foi adequada para a obtenção de micropartículas de óleo de pequi por coacervação complexa e secas por *spray drying* ou liofilização, tendo como comparativo a GA/QT, indicando que a goma do cajueiro pode ser uma alternativa ao uso da goma arábica. Liofilização foi a técnica mais adequada para a secagem de micropartículas obtidas por coacervação complexa.

Termos para indexação: *Caryocar coriaceum*, óleo vegetal, goma de cajueiro, quitosana, técnicas de secagem.

Microencapsulation of Cashew Gum and Chitosan-Coated Pequi Oil Through Complex Coacervation Followed by Dehydration With Spray-Drying or Freeze Drying

Abstract - The microparticles of pequi oil obtained by complex coacervation in solution can be dehydrated in order to have commercial advantages. The objective of this work was to evaluate the microencapsulation of pequi oil covered by either cashew gum/chitosan (CG/CT) or gum arabic/chitosan (GA/CT) using complex coacervation followed by dehydration with freeze drying or spray drying. Analysis of the dried materials revealed that the processes performed with CG/CT promoted a similar yield to those presented with GA/CT and higher encapsulation efficiency, although it has resulted in particles with lower solubility. Comparing the drying methods, the microparticles subjected to freeze drying had higher yield and solubility, while the spray drying method had higher encapsulation efficiency. Regarding morphology, the spray dried microparticles presented better results, since they had a homogeneous surface with the absence of pores and cracks. It was concluded that the CG/CT matrix was adequate to form pequi oil microparticles by complex coacervation, when compared to GA/CT matrix, indicating that cashew gum could be an alternative to the use of gum arabic. The freeze drying was the most viable drying method for microparticles obtained by complex coacervation.

Index terms: *Caryocar coriaceum*, vegetable oil, cashew gum, chitosan, drying techniques.

Introdução

A partir da polpa e da amêndoa do pequi (*Caryocar coriaceum* Wittm.), é extraído um óleo que apresenta grande versatilidade quanto ao seu uso, com aplicações que vão da culinária regional, medicina popular, até a indústria cosmética. O óleo é rico em carotenoides e ácidos graxos, principalmente oleico e palmítico (Garcia et al., 2007). O óleo da polpa possui também efeitos anti-inflamatórios, propriedades cicatrizantes e redutores de colesterol (Oliveira et al., 2015; Figueiredo et al., 2016). O óleo é sensível a agentes físicos, como altas temperaturas e radiação eletromagnética; a agentes químicos, como presença de oxigênio, elementos metálicos, meios ácidos; e a agentes de origem biológica, como enzimas e metaloproteínas (O'Brien, 2004). Por esta razão, é desejável o uso de métodos de encapsulamento que proporcionem proteção e estabilidade físico-química.

Um método que vem sendo empregado para o encapsulamento de substâncias lipossolúveis é a coacervação complexa. O processo de coacervação complexa pode ser resumido em três estágios: i. formação de um sistema trifásico quimicamente imiscível; ii. precipitação dos polieletrólitos dispersos na fase aquosa contínua sobre a fase oleosa coloidal dispersa, por atração eletrostática, originando a superfície do coacervado; iii. solidificação da cobertura superficial dos coacervados, permitindo a posterior secagem das cápsulas (Ach et al., 2015).

As micropartículas obtidas pelo método de coacervação complexa, após completa precipitação dos coacervados, podem ser secas, estendendo seu tempo de estocagem e favorecendo a comercialização como um produto desidratado. Vários métodos de secagem para microencapsulados vêm sendo estudados, como o *spray drying* e a liofilização, analisando-se sempre os pontos positivos e negativos de cada método. *Spray drying* é uma das técnicas de secagem mais utilizadas na indústria de alimentos; dentre suas principais características, podemos citar secagem rápida, baixo custo e flexibilidade (Fang; Bhandari, 2010). Já a secagem por liofilização é mais adequada para compostos sensíveis ao calor, conservando as propriedades iniciais dos componentes (Ceballos et al., 2012). A técnica de secagem e o material utilizado como revestimento geralmente afetam a capacidade de retenção de compostos dentro da matriz. Portanto, é de grande importância

selecionar corretamente tanto o material de revestimento como a técnica de secagem para maximizar a incorporação e retenção dos compostos funcionais dentro da matriz encapsulante (Ballesteros et al., 2017).

Os biopolímeros utilizados neste trabalho como material de parede para o microencapsulamento do óleo de pequi foram goma de cajueiro e quitosana. Goma arábica foi utilizada como controle em relação à goma de cajueiro, por ser comercial e uma matriz muito utilizada para processos de encapsulamento, assim como devido à semelhança em características físico-químicas em relação à goma de cajueiro. Vários estudos realizados utilizando-se complexos de goma arábica e quitosana como material de parede na coacervação complexa geraram resultados positivos em relação a rendimento, eficiência de encapsulamento e estabilidade física das micropartículas (Butstraen; Salaun, 2014; Roldan-Cruz et al., 2016; Tan et al., 2016). Trabalhos recentes de microencapsulamento por coacervação complexa já utilizam a goma de cajueiro como substituto da goma arábica com resultados satisfatórios (Gomez-Estaca et al., 2016; Comunian et al., 2016). As interações do complexo polieletrólítico de goma de cajueiro e quitosana foram estudadas na formação de géis, sendo, posteriormente, usados na aplicação de encapsulamento de óleos essenciais (Paula et al., 2002; Abreu et al., 2012).

Este trabalho teve o objetivo de avaliar o microencapsulamento do óleo de pequi revestido de goma de cajueiro/quitosana utilizando-se coacervação complexa seguida por liofilização ou *spray drying*.

Material e Métodos

Material

Polissacarídeos foram isolados de goma exsudada de plantas de cajueiro do Campo Experimental de Pacajus, pertencente à Embrapa Agroindústria Tropical (Fortaleza, Brasil). A goma arábica foi adquirida da JB Química Indústria e Comercio LTDA. Quitosana (baixa massa molar) com 75-85% de desacetilação e carboximetilcelulose (CMC) foram adquiridas da Sigma-Aldrich. O óleo de pequi (*Caryocar coriaceum* Wittm.) foi obtido junto a produtores locais de Barbalha, CE, Brasil.

Isolamento de polissacarídeos da goma de cajueiro

O isolamento da goma de cajueiro foi realizada por meio da metodologia descrita por Torquato et al. (2004) com modificações. Inicialmente o exsudato coletado foi triturado em um moinho de facas. Em seguida, a amostra triturada foi solubilizada em água, na proporção de 300 g da amostra para um litro de água, filtrada e centrifugada (15.303 xg por 10 min a 25 °C) para a retirada de resíduos. Após a retirada dos resíduos, o sobrenadante foi precipitado em etanol, na proporção de 1:3 da amostra:etanol, durante 24 horas sob refrigeração. Foi retirado o excesso de etanol, e o precipitado foi seco em estufa de circulação de ar a 60 °C. Por fim, a amostra foi triturada e obtida, assim, a goma de cajueiro isolada.

Formação das Micropartículas de Óleo de Pequi

A partir de estudos prévios de análise de potencial zeta de cada polissacarídeo na faixa de pH: 3,5, 4,0, 4,5 5,0 e 5,5, foram definidas as proporções dos polissacarídeos para o processo de coacervação, de acordo com estudo de Silva (2016). Para o complexo de goma de cajueiro/quitosana, foi determinada a proporção de polissacarídeos de 22:1 (m/m) a pH 4,5, e para o complexo de goma arábica/quitosana a proporção de 6:1 (m/m) a pH 3,5. A diferença se deve ao grau de desprotonação da goma de cajueiro e da goma arábica, que proporciona cargas diferentes, as quais foram levadas em conta para o cálculo das proporções.

Foram preparados 100 mL de solução da goma de cajueiro homogeneizada em ultra turrax 10.000 rpm por 3 minutos; adicionaram-se 2 g de óleo de pequi, e em seguida foi feita a homogeneização em ultra turrax por 3 minutos. No passo seguinte, foram adicionados 100 mL da solução quitosana e homogeneizada em ultra turrax 10.000 rpm por 3 minutos. Por fim, adicionaram-se 400 mL de água à solução e homogeneizou-se mais uma vez em ultra turrax. O pH da mistura foi ajustado com HCl 2 M, e a solução foi refrigerada por 24 horas para precipitação. O mesmo procedimento foi realizado com a goma arábica substituindo a goma de cajueiro.

Secagem por *spray drying*

Após o processo de formação do coacervado, as soluções contendo as micropartículas foram centrifugadas a 15.303 x g por 10 min em temperatura

de 25 °C; o precipitado foi coletado e pesado em balança analítica. Os coacervados intumescidos foram dispersos em água destilada na proporção de 1:10 microcápsula:água (m/v) para a secagem das micropartículas em *spray dryer*, na ausência e presença do *anti-caking* de carboximetilcelulose (CMC), na concentração de 2% (m/v) em relação ao volume da solução.

A secagem por *spray drying* foi realizada em aparelho de *spray dryer* LM MSD 1.0, da Labmaq Brasil, nas seguintes condições: temperatura de entrada utilizada igual a 150 °C, vazão do ar de atomização de 4,2 m³/min, vazão do ar de secagem de 30,0 L/min e vazão da alimentação de 0,5 L/h.

Secagem por liofilização

As soluções contendo as micropartículas foram previamente centrifugadas a 15.303 x g por 10 min a 25 °C, retirando-se o excesso de água e congelando-se em ultrafreezer por 24 horas. Em seguida, os materiais congelados foram levados ao liofilizador do tipo Liotop K1005 até a total secagem das micropartículas.

Rendimento de produção das partículas secas

O rendimento foi calculado a partir da equação $R = (m_i/m_o) \times 100$, onde R é o rendimento em porcentagem, m_i é o valor em gramas da massa seca obtida ao final da secagem e m_o é a massa inicial utilizada no preparo da solução para o processo de coacervação (massa da goma + massa da quitosana + massa do óleo) (Huang et al., 2012).

Eficiência de Encapsulamento (EE)

Determinação do Óleo Total (OT)

A extração de óleo total foi realizada segundo o método de Bligh-Dyer com modificações (Cecchi, 2003). Para tanto, pesou-se 0,1 g das micropartículas secas e foram adicionados 10 mL de clorofórmio, 20 mL de metanol e 8 mL de água destilada. A mistura foi homogeneizada em um agitador magnético por 30 minutos. Em seguida, foram adicionados 10 mL de clorofórmio e 10 mL da solução de sulfato de sódio a 1,5% e a mistura foi colocada em agitação por mais 2 minutos. O material foi transferido para um funil de separação e deixado em repouso até a completa separação das fases. Após a separação,

foram recolhidos aproximadamente 15 mL da fase orgânica e adicionado 1 g de sulfato de sódio; a seguir, o material foi filtrado. Uma alíquota de 1 mL foi transferida para um balão volumétrico de 10 mL e completado com hexano. A mistura foi quantificada por leitura em espectrofotômetro do tipo UV-Vis, operando em comprimento de onda de 450 nm. Para isso, uma curva de calibração do óleo em hexano foi realizada previamente, obtendo-se a equação: $y = 0,0184x + 0,0115$.

Determinação do Óleo Superficial (OS)

A determinação de óleo presente na superfície das micropartículas secas foi avaliada por espectrofotometria, de acordo com o método proposto por Higueta (2013) com modificações. Em um tubo de ensaio, foi adicionado 0,1 g de micropartículas a 10 mL de hexano e agitado em agitador vortex por aproximadamente 1 minuto. Em seguida, as amostras foram filtradas em papel de filtro qualitativo e quantificadas espectrofotometricamente em um aparelho do tipo UV-Vis, operando em comprimento de onda de 450 nm. Para isso, a curva de calibração do óleo em hexano realizada previamente na determinação do óleo total foi também utilizada na determinação do óleo superficial.

Cálculo da eficiência de encapsulamento

A eficiência de encapsulamento foi determinada pela seguinte equação:

$EE(\%) = (OT - OS) / OT \times 100$, onde OT é a concentração de óleo total e OS é a concentração de óleo superficial.

Solubilidade

A solubilidade das amostras secas obtidas por *spray drying* e liofilização foi determinada pelo método proposto por Cano-Chauca et al. (2005), com algumas modificações. Em erlenmeyers, foi pesado 0,25 g das amostras e adicionados 25 mL de água destilada. As soluções foram agitadas durante um minuto e levadas a centrifugação a 4.276,4 x g por 5 min a 25 °C. Em seguida, foram retiradas alíquotas de 15 mL do sobrenadante e colocadas em placas de petri previamente pesadas, que foram levadas à estufa de circulação de ar a 105 °C durante 5 h. A solubilidade foi calculada pela diferença de massa e expressa em percentual de solubilidade.

Análise morfológica da superfície

A morfologia das micropartículas secas por *spray drying* e liofilização foi examinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio Zeiss modelo DSM940A, operando com aceleração do feixe de elétrons de 15 kV. Amostras de micropartículas secas de goma de cajueiro/quitosana e de goma arábica/quitosana com o óleo de pequi foram preparadas sobre porta-amostras metálicas (stubs), com o auxílio de fitas condutoras de carbono, e recobertas com uma fina camada de ouro produzidas por um evaporador (*sputter*) do tipo Emitech, modelo K 550. Desses mesmos tratamentos, mas na ausência do óleo de pequi, foram realizadas fraturas como auxílio de bisturi, tendo como objetivo a visualização da estrutura interna das paredes das cápsulas.

Análise Estatística

As análises físico-químicas foram realizadas em triplicata, e, para as determinações de análise de variância (ANOVA), considerou-se 95% de intervalo de confiança. As análises de comparações de média foram realizadas utilizando-se o teste t de Student. O software utilizado foi o Dell Statistica 13.

Resultados e Discussão

Rendimento de produção das partículas secas

A análise do rendimento apresentada na Tabela 1 indica que o processo de liofilização proporcionou um melhor rendimento em relação ao *spray drying*, sendo, portanto, um método mais eficiente de secagem dos coacervados.

Tabela 1. Rendimento após a secagem (por liofilização e *spray drying* e *spray drying* com CMC 2%) dos encapsulados de goma de cajueiro e quitosana (22:1) pH 4,5 com 2 g de óleo de pequi e de goma arábica e quitosana (6:1) pH 3,5 com 2 g de óleo de pequi.

Tratamentos	Rendimento (%)		
	<i>Spray Drying</i>	<i>Spray Drying</i> (CMC)	Liofilização
GC/QT (22:1) pH 4,5	2,77 ± 0,30 ^{aA}	2,76 ± 1,11 ^{aA}	42,47 ± 6,51 ^{aB}
GA/QT (6:1) pH 3,5	1,77 ± 0,25 ^{bA}	6,87 ± 0,92 ^{bB}	50,85 ± 7,71 ^{aC}

Letras minúsculas iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre as médias. Letras maiúsculas iguais na mesma linha indicam que não há diferença significativa entre as médias.

O processo de secagem por *spray drying* apresentou um rendimento muito baixo, o que pode ser atribuído à retenção do material na câmara de secagem do equipamento durante o processo. Essa retenção pode estar associada à ruptura das cápsulas durante o processo, onde elevadas temperaturas são alcançadas (acima de 100 °C). De acordo com Conto et al. (2013), as cápsulas produzidas por coacervação apresentam baixa resistência mecânica e térmica devido à natureza iônica das interações entre os polímeros constituintes da matriz da cápsula.

A adição do agente antiaglomerante (*anti-caking*) proporcionou um aumento no rendimento para o complexo goma arábica e quitosana, embora não tenha apresentado diferença significativa para as micropartículas de goma de cajueiro e quitosana. Agentes *anti-caking* são importantes no aumento da temperatura de transição vítrea do material e, assim, ajudam a evitar o aspecto “grudento” do material final coletado na câmara de secagem (Jaya; Das, 2004). Nesse sentido, outros agentes *anti-caking* ou outras medidas que aumentem a resistência térmica das cápsulas poderiam ser usadas para aumentar a temperatura de transição vítrea do material e, conseqüentemente, evitar a aglomeração do material na câmara de secagem.

Eficiência de Encapsulamento (EE)

Os resultados obtidos para eficiência de encapsulamento são apresentados na Tabela 2. Para o complexo de goma de cajueiro e quitosana, observou-se uma diferença significativa entre a secagem por liofilização e por *spray drying*. Na secagem por *spray drying* sem o agente *anti-caking* foi encontrada melhor eficiência. Por sua vez, para o complexo de goma arábica e quitosana não foi verificada diferença significativa entre a secagem por liofilização e *spray drying* sem o agente *anti-caking*. O uso de agente *anti-caking* nos dois tratamentos de GC/QT e GA/QT prejudicou a eficiência de encapsulamento e contribuiu para o aumento da quantidade de óleo superficial (p-valor <0,05) (Tabela 3). Isso pode estar relacionado à possibilidade do antiaglomerante CMC ter ocasionado mudanças físico-químicas na solução, como viscosidade e força iônica, que causam perturbação na atração eletrostática dos polímeros envolvidos no processo de coacervação complexa. Assim, pode acontecer um enfraquecimento da parede das micropartículas e um aumento no teor de óleo superficial.

Tabela 2. Eficiência de encapsulamento após a secagem por liofilização, *spray drying* e *spray drying* com CMC 2% dos encapsulados de goma de cajueiro e quitosana (22:1) pH 4,5 com 2 g de óleo e de goma arábica e quitosana (6:1) pH 3,5 com 2 g de óleo.

Tratamentos	Eficiência de Encapsulamento (%)		
	Liofilização	<i>Spray Drying</i>	<i>Spray Drying</i> (CMC)
GC/QT (22:1) pH 4,5	85,61 ± 6,16 ^{aA}	97,33 ± 0,37 ^{aB}	60,39 ± 3,18 ^{aC}
GA/QT (6:1) pH 3,5	89,29 ± 8,27 ^{aA}	89,22 ± 0,61 ^{bA}	62,73 ± 5,57 ^{aB}

Letras minúsculas iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre as médias.
Letras maiúsculas iguais na mesma linha indicam que não há diferença significativa entre as médias

Na literatura, existem vários estudos que indicam a obtenção de elevada eficiência de encapsulamento, usando-se *spray drying* como técnica de secagem de micropartículas obtidas por coacervação complexa, como os de Yuan et al. (2017), que alcançaram 90,93%; Prata e Grosso (2015), com eficiência de 89,6%; e Alvim (2005), com 94,50%. A maior eficiência de encapsulamento da goma de cajueiro/quitosana com o uso da secagem por *spray drying* pode ser explicada devido à maior quantidade de material de parede que foi utilizada, ocasionando, assim, uma maior espessura da parede e favorecendo uma melhor retenção do recheio (Tang; Li, 2013).

Tabela 3. Valores de concentração (mg/mL) do óleo total (OT) e superficial (OS) das micropartículas secas de goma de cajueiro e quitosana GC/QT (22:1) pH 4,5 com 2 g de óleo e de goma arábica e quitosana GA/QT (6:1) pH 3,5 com 2 g de óleo, após secagem por *spray drying* com e sem adição do CMC 2%.

Tratamentos	<i>Spray Drying</i>		<i>Spray Drying</i> (CMC)	
	OT	OS	OT	OS
GC/QT (22:1) pH 4,5	7,76 ± 0,03 ^a	0,21 ± 0,03 ^a	3,59 ± 0,04 ^a	1,41 ± 0,11 ^a
GA/QT (6:1) pH 3,5	6,73 ± 0,03 ^b	0,72 ± 0,04 ^b	5,49 ± 0,04 ^b	2,04 ± 0,30 ^b

Letras minúsculas iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre as médias.

Solubilidade

A solubilidade das micropartículas após secagem está apresentada na Tabela 4. Comparando-se os resultados, para ambos os complexos de biopolímeros (GC/QT e GA/QT) constituintes dos coacervados, percebe-se

que as micropartículas submetidas à liofilização tiveram melhor solubilidade. Comparando-se os complexos secos por *spray drying* com e sem a adição do CMC, infere-se que a adição do CMC à solução das micropartículas diminuiu significativamente a solubilidade em ambos os complexos. CMC é um polieletrólito de natureza aniônica, cujo comportamento em solução aquosa é complexo (Lopes et al., 2015). Neste trabalho, CMC foi utilizado com o propósito de ser um antiaglomerante das micropartículas na câmara de secagem do *spray dryer*; contudo, verificou-se que a sua adição ocasionou menor eficiência de encapsulamento, menor quantidade de óleo total e aumento da quantidade de óleo superficial. Além disso, pelo fato de ser um polímero iônico, podem ter ocorrido interações com as matrizes que diminuam a solubilidade das micropartículas.

Tabela 4. Solubilidade das micropartículas secas por liofilização, *spray drying* e *spray drying* (CMC 2%) da goma de cajueiro e quitosana (22:1) pH 4,5 com 2 g de óleo e da goma arábica e quitosana (6:1) pH 3,5 com 2 g de óleo.

Tratamentos	Solubilidade (%)		
	Liofilização	<i>Spray Drying</i>	<i>Spray Drying</i> (CMC)
GC + QT (22:1) pH 4,5	97,80 ± 0,85 ^{aA}	67,70 ± 0,71 ^{aB}	62,08 ± 3,26 ^{aC}
GA + QT (6:1) pH 3,5	98,44 ± 0,74 ^{aA}	93,36 ± 4,07 ^{bA}	71,52 ± 2,43 ^{bB}

Letras minúsculas iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre as médias. Letras maiúsculas iguais na mesma linha indicam que não há diferença significativa entre as médias.

Comparando-se os resultados entre os complexos de biopolímeros, em geral, o complexo de goma arábica e quitosana foi o que obteve os melhores resultados de solubilidade. Na literatura são relatadas solubilidades características de 60% para o processo de *spray drying*, podendo alcançar, em alguns casos, valores de até 90%, dependendo do material biopolimérico interfacial empregado (Santos et al., 2005; Cano-Chauca et al., 2005). Para o processo de liofilização, Zuanon (2012) verificou solubilidades características acima de 86% para micropartículas usando-se matrizes de gelatina, goma arábica e colágeno hidrolisado, enquanto Santos et al. (2015) relataram valores baixos de solubilidade (5,31%-13,90%) e Gomez-Estaca et al. (2016) obtiveram valores de 28,6%, ambos em matrizes de goma arábica e gelatina.

Características das micropartículas secas por *spray drying* e liofilização

A Figura 1 apresenta micrografias eletrônicas obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), correspondentes às micropartículas formadas por coacervação complexa e secas por *spray drying* (sem o agente *anti-caking*). Observa-se semelhança quanto à morfologia, apresentando geometrias aproximadamente esféricas, com concavidades irregulares, tamanhos de partículas acentuadamente diversificados e aspecto conhecido como “bola murcha”, característica comum às partículas secas por *spray drying*.

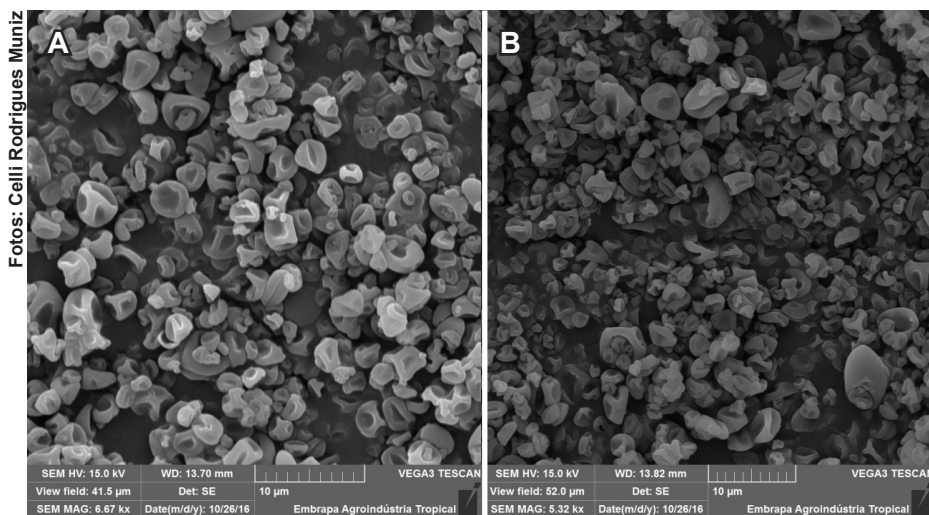


Figura 1. Micrografias realizadas por MEV das micropartículas secas por *spray drying* dos tratamentos de a) GC/QT 22:1 pH 4,5 2 g de óleo, b) GA/QT 6:1 pH 3,5 2 g de óleo.

A análise das características das estruturas das micropartículas nos indica a obtenção de uma interface homogênea e lisa, não se verificando a ocorrência de fissuras, porosidades, rachaduras e rompimentos, características essenciais para retenção do óleo em seu interior. Morfologias semelhantes foram verificadas em estudos recentes, como o de Zhang et al. (2012) em micropartículas de goma arábica e gelatina; Rutz et al. (2017) com micropartículas de quitosana/xantana e quitosana/pectina; e Kaushik et al. (2016) com proteína de linhaça e goma de linhaça.

Para melhor visualização da estrutura da parede das micropartículas, foram realizadas fraturas na estrutura das micropartículas na ausência de óleo de pequi. As micrografias de varredura eletrônica correspondentes são apresentadas na Figura 2.

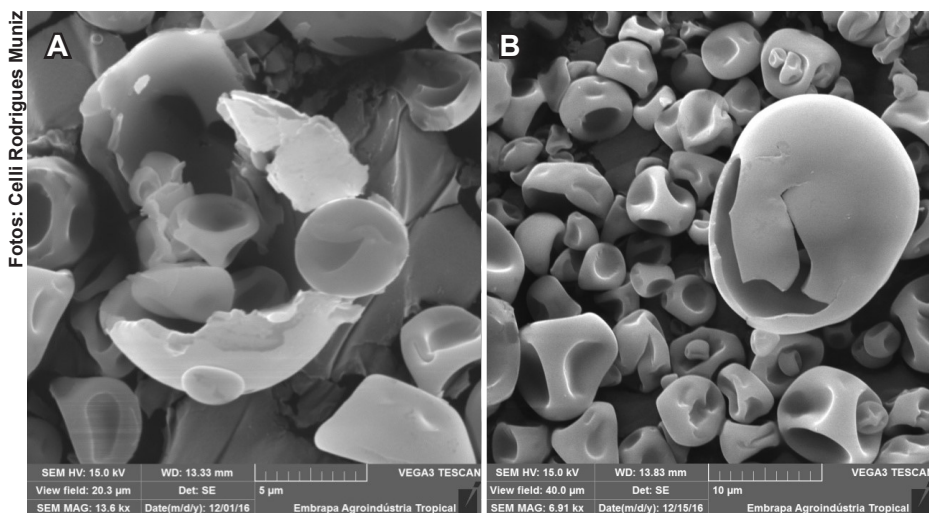


Figura 2. Micrografias realizadas por MEV de micropartículas, na ausência de óleo, secas por *spray drying* que sofreram cortes para visualização da estrutura interna da parede dos tratamentos de a) GC/QT 22:1 pH 4,5 2 g de óleo, b) GA/QT 6:1 pH 3,5 2 g de óleo.

As micrografias eletrônicas de varredura indicam que mesmo na parte interna da parede das cápsulas não se verifica em suas estruturas porosidade, fissuras, rachaduras e rompimentos, confirmando a característica fundamental requerida para a retenção do óleo encapsulado. Resultados semelhantes também podem ser verificados em estudos recentes, como o de Rosenberg et al. (2016), que analisaram micrografias de micropartículas fraturadas formadas por *spray drying*, usando proteína de soja e maltodextrina como material estrutural interfacial.

Diferentemente das micrografias obtidas na secagem por *spray drying*, na secagem por liofilização as cápsulas apresentaram estruturas em formas de placas, resultado da utilização de alto vácuo e baixas temperaturas (Figura 3).

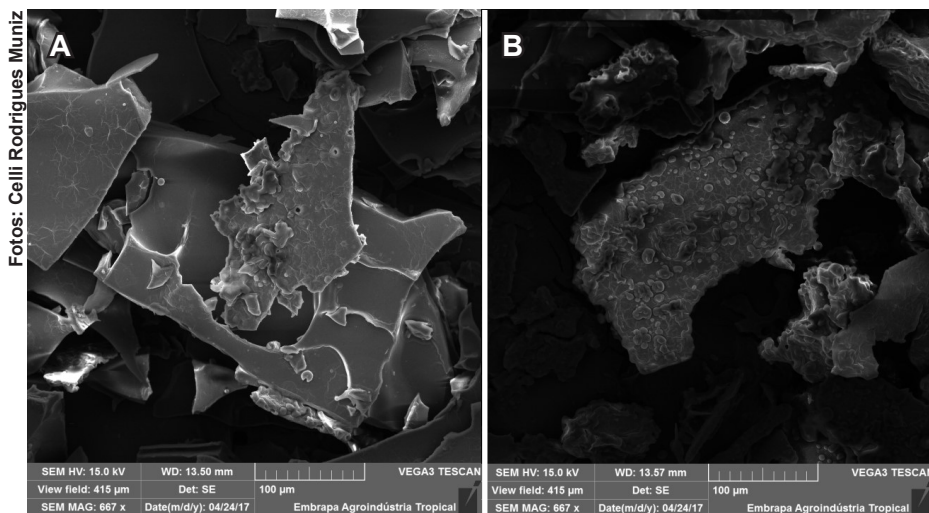


Figura 3. Micrografias realizadas por MEV das micropartículas secas por liofilização dos tratamentos de a) GC/QT 22:1 pH 4,5 2 g de óleo, b) GA/QT 6:1 pH 3,5 2 g de óleo.

A presença de estruturas semelhantes a “bolhas” pode ser atribuída à presença de óleo na superfície das micropartículas. Suas estruturas irregulares, como a presença de poros e rachaduras, ajudam na reidratação das micropartículas, comprovando os maiores valores de solubilidade apresentados anteriormente nas micropartículas secas por liofilização.

Para melhor visualização da estrutura da parede das micropartículas, foram realizadas micrografias (Figura 4) com cortes na superfície, na ausência de óleo, haja vista que na presença do óleo, ocorre o seu extravasamento da amostra no momento da fratura. Essas micrografias evidenciam a presença de falhas nas estruturas das partículas e que as estruturas semelhantes a “bolhas” visualizadas nas micrografias anteriores estão relacionadas à presença de óleo na superfície. Alvim (2005) e Mendes (2012) usaram a liofilização como técnica de desidratação de micropartículas, obtendo amostras similares às apresentadas nas Figuras 3 e 4. Ambos os autores também relataram a boa solubilidade dessas micropartículas.

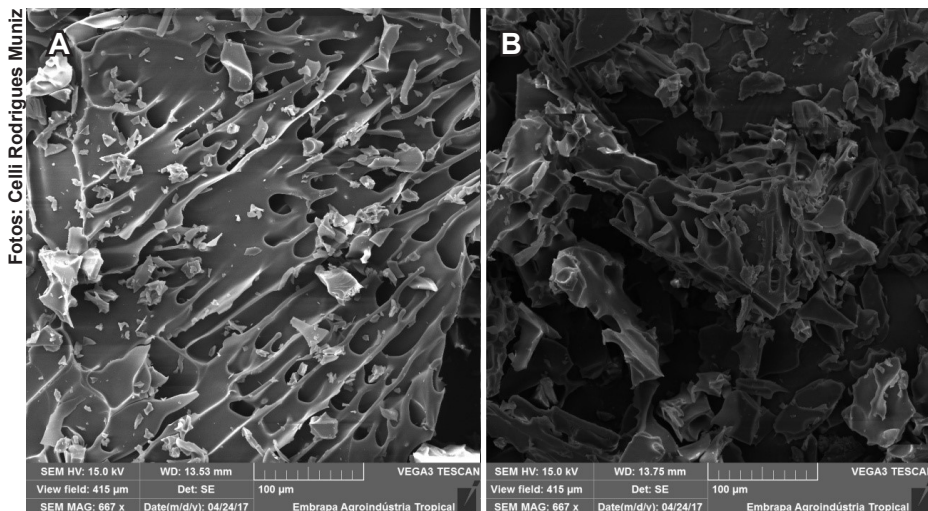


Figura 4. Micrografias realizadas por MEV de micropartículas, na ausência de óleo, secas por liofilização, que sofreram cortes para visualização da estrutura interna da parede dos tratamentos de a) GC/QT 22:1 pH 4,5 2 g de óleo, b) GA/QT 6:1 pH 3,5 2 g de óleo.

Conclusão

Matriz de goma de cajueiro e quitosana é adequada para o microencapsulamento do óleo de pequi por coacervação complexa, seguida por *spray drying* ou liofilização, podendo ser uma alternativa ao uso da goma arábica. Contudo, a liofilização é a técnica de secagem mais eficiente para esse material.

Referências

- ABREU, F. O. M. S.; OLIVEIRA, E. F.; PAULA, H. C. B.; DE PAULA, R. C. M. Chitosan/cashew gum nanogels for essential oil encapsulation. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, p. 1277-1282, 2012.
- ACH, D.; BRIANÇON, S.; BROZE, G.; PUEL, F.; RIVOIRE, A.; GALVAN, J. M.; CHEVALIER, Y. Formation of Microcapsules by Complex Coacervation. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 93, p.183-191. 2015.
- ALVIM, I. D. **Produção e caracterização de micropartículas obtidas por *spray drying* e coacervação complexa e seu uso para alimentação de larvas de peixes.** 2005. 277 f.

Tese (Doutorado em Alimentos e Nutrição) - Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BALLESTEROS, L. F.; RAMIREZ, M. J.; ORREGO, C. E.; TEIXEIRA, J. A.; MUSSATTO, S. I. Encapsulation of antioxidant phenolic compounds extracted from spent coffee grounds by freeze-drying and spray-drying using different coating materials. **Food Chemistry**, v. 237, p. 623-631, 2017.

BUTSTRAEN, C.; SALAÜN, F. Preparation of microcapsules by complex coacervation of gum arabic and chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 608-616, 2014.

CANO-CHAUCA, M.; STRINGHETA, P. C.; RAMOS, A. M.; CAL-VIDAL, J. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by *spray drying* and its functional characterization. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 6, p. 429-438, 2005.

CEBALLOS, A. M.; GIRALDO, G. I.; ORREGO, C. E. Effect of freezing rate on quality parameters of freeze dried soursoop fruit pulp. **Journal of Food Engineering**, v. 111, p. 360-365, 2012.

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análises de alimentos** 2. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2003.

COMUNIAN, T. A.; GOMEZ-ESTACA, J.; FURTADO, R. F.; CONCEIÇÃO, G. J. A.; MORAES, I. C. F.; CASTRO, I. A.; FAVARO-TRINDADE, C. S. Effect of different polysaccharides and crosslinkers on echium oil microcapsules. **Carbohydrate Polymers**, v. 150, p. 319-329, 2016.

CONTO, L. C.; GROSSO, C. R. F.; GONÇALVES, L. A. G. Chemometry as applied to the production of omega-3 microcapsules by complex coacervation with soy protein isolate and gum Arabic. **LWT-Food Science and Technology**, v. 53, n. 1, p. 218-224, 2013.

FANG, Z.; BHANDARI, B. Encapsulation of polyphenols - a review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 21, p. 510-523, 2010.

FIGUEIREDO, P. R. L.; OLIVEIRA, I. B.; SANTANA-NETO, J. B.; OLIVEIRA, J. A.; RIBEIRO, L. B.; VIANA, G. S. B.; ROCHA, T. M.; LEAL, L. K. A. M.; KERNTOPF, M. R.; FELIPE, C. F. B.; COUTINHO, H. D. M.; MENEZES, I. R. A. *Caryocar coriaceum* Wittm. (Pequi) fixed oil presents hypolipemic and anti-inflammatory effects in vivo and in vitro. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 191, p. 87-94, 2016.

GARCIA, C. C.; FRANCO, P. I. B. M.; ZUPPA, T. O.; ANTONIOSIS FILHO, N. R.; LELES, M. I. G. Thermal stability studies of some cerrado plant oils. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 645-648, 2007.

GOMEZ-ESTACA, J.; COMUNIAN, T. A.; MONTERO, P.; FURTADO, R. F.; FAVARO-TRINDADE, C. S. Encapsulation of na astaxanthin-containing lipid extract from shrimp waste by

complex coacervation using a novel gelatin-cashew gum complex. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 155-162, 2016.

HIGUITA, D. M. C. **Microencapsulação de oleoresina de cúrcuma (*Curcuma longa* L.) em misturas de goma arábica, maltodextrina e amido modificado**. 2013. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Alimentos) - Departamento de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, São José do Rio Preto.

HUANG, G. Q.; SUN, Y. T.; XIAO, J. X.; YANG, J. Complex coacervation of soybean protein isolate and chitosan. **Food Chemistry**, v. 135, p. 534-539, 2012.

JAYA, S.; DAS, H. Effect of maltodextrin, glycerol monostearate and tricalcium phosphate on vacuum dried mango powder properties. **Journal of Food Engineering**, v. 63, p. 125-134, 2004.

KAUSHIK, P.; DOWLING, K.; MCKNIGHT, S.; BARROW, C. J.; ADHIKARI, B. Microencapsulation of flaxseed oil in flaxseed protein and flaxseed gum complex coacervates. **Food Research International**, v. 86, p. 1-8, 2016.

LOPES, C. G.; ROGERS, S. E.; COLBY, R. H.; GRAHAM, P.; CABRAL, J. T. Structure of sodium carboxymethyl cellulose aqueous solutions: a SANS and rheology study. **Journal of Polymer Science**, v. 53, p. 492-501, 2015.

MENDES, L. G. **Microencapsulação do corante natural de urucum: uma análise da eficiência da goma do cajueiro como material de parede**. 2012. 130 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos) – Departamento de Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils: formulating and processing for applications**. 2. ed. London: CRC, 2004.

OLIVEIRA, F. F. B.; ARAÚJO, J. C. B.; PEREIRA, A. M. F.; BRITO, G. A. C.; GONDIM, D. V.; RIBEIRO, R. A.; MENEZES, I. R. A.; VALE, M. L. Antinociceptive and anti-inflammatory effects of *Caryocar coriaceum* Wittm. fruit pulp fixed ethyl acetate extract on zymosan-induced arthritis in rats. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 174, p. 452-463, 2015.

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

PRATA, A. S.; GROSSO, C. R. F. Production of microparticles with gelatin and chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 116, p. 292-299, 2015.

ROLDAN-CRUZ, C.; CARMONA-ASCENCIO, J.; VERNON-CARTER, E. J.; ALVAREZ-RAMIREZ, J. Electrical impedance spectroscopy for monitoring the gum arabic-chitosan

complexation process in bulk solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 495, p. 125-135, 2016.

ROSENBERG, M.; ROSENBERG, Y.; FRENKEL, L. Microencapsulation os model oil in wall matrices consisting of SPI and maltodextrins. **AIMS Agriculture and Food**, v. 1, n. 1, p. 33-51, 2016.

RUTZ, J. K.; BORGES, C. D.; ZAMBAZI, R. C.; CRIZEL-CARDOSO, M. M.; KUCK, C. P.; NOREÑA, Z. Microencapsulation of palm oil complex coacervation for application in food systems. **Food Chemistry**, v. 220, p. 59-66, 2017.

SANTOS, A. B.; FAVARO-TRINDADE, C. S.; GROSSO, C. R. F. Preparo e caracterização de microcápsulas de oleoresina de páprica obtidas por atomização. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, p. 322-326, 2005.

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

SILVA, L. C. **Obtenção e caracterização de microcápsulas de óleo de pequi por coacervação complexa, revestidas por biopolímeros de goma de cajueiro e quitosana**. 2016. 79 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Naturais) - Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza.

TAN, C.; XIE, J.; ZHANG, X.; CAI, J.; XIA, S. Polysaccharide-based nanoparticles by chitosan and gum Arabic polyelectrolyte complexation as carries for curcumin. **Food Hydrocolloids**, v. 57, p. 236-245, 2016.

TANG, C. H.; LI, X. R. Microencapsulation properties of soy protein isolate and storage stability of the correspondingly spray-dried emulsions. **Food Research international**, v. 52, n. 1, p. 419-428, 2013.

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

YUAN, Y.; KONG, Z. Y.; SUN, Y. E.; ZENG, Q. Z.; YANG, X. Q. Complex coacervation of soy protein with chitosan: Constructing antioxidant microcapsule for algal oil delivery. **LWT - Food Science and Technology**, v. 75, p. 171-179, 2017.

ZHANG, K.; ZHANG, H.; HU, X.; BAO, S.; HUANG, H. Synthesis and release studies of microalgal oil-containing microcapsules prepared by complex coacervation. **Colloids and Surface B: Biointerfaces**, v. 89, p. 61-66, 2012.

ZUANON, L. A. C. **Microencapsulação de oleoresina de cúrcuma (*Curcuma longa* L.) em matrizes de gelatina, goma arábica e colágeno hidrolizado.** 2012. 100 f. Tese (Mestrado em Engenharia e Ciências de Alimentos) - Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto.

Embrapa

Agroindústria Tropical

Embrapa

MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO