



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia de Alimentos

DYANA CARLA LIMA

MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO DA AMÊNDOA DE BARU (*Dipteryx alata* Vogel) POR ATOMIZAÇÃO UTILIZANDO DIFERENTES COMBINAÇÕES DE MATERIAIS DE PAREDE

MICROENCAPSULATION OF BARU ALMOND OIL (*Dipteryx alata* Vogel) BY ATOMIZATION USING DIFFERENT COMBINATIONS OF WALL MATERIALS

Campinas
2021

DYANA CARLA LIMA

MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO DA AMÊNDOA DE BARU (*Dipteryx alata* Vogel) POR ATOMIZAÇÃO UTILIZANDO DIFERENTES COMBINAÇÕES DE MATERIAIS DE PAREDE

MICROENCAPSULATION OF BARU ALMOND OIL (*Dipteryx alata* Vogel) BY ATOMIZATION USING DIFFERENT COMBINATIONS OF WALL MATERIALS

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestra em Alimentos e Nutrição.

Dissertation presented to the Faculty of Food Engineering of the University of Campinas in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Food and Nutrition.

Orientador: Prof. Dr. Rodney Alexandre Ferreira Rodrigues

ESTE ARQUIVO DIGITAL CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA DYANA CARLA LIMA E ORIENTADA PELO PROF. DR. RODNEY ALEXANDRE FERREIRA RODRIGUES.

Campinas
2021

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos
Claudia Aparecida Romano - CRB 8/5816

L628m Lima, Dyana Carla, 1992-
Microencapsulação de óleo de amêndoa de baru (*Dipteryx alata* Vogel) por atomização utilizando diferentes combinações de materiais de parede / Dyana Carla Lima. – Campinas, SP : [s.n.], 2021.

Orientador: Rodney Alexandre Ferreira Rodrigues.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Óleos vegetais. 2. Baru. 3. Emulsões. 4. Secagem por spray. 5. Estabilidade oxidativa. I. Rodrigues, Rodney Alexandre Ferreira. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Microencapsulation of baru almond oil (*Dipteryx alata* Vogel) by atomization using different combinations of wall materials

Palavras-chave em inglês:

Vegetables oils

Baru

Emulsions

Spray drying

Oxidative stability

Área de concentração: Nutrição Experimental e Aplicada à Tecnologia de Alimentos

Titulação: Mestra em Alimentos e Nutrição

Banca examinadora:

Rodney Alexandre Ferreira Rodrigues [Orientador]

Carolina Siqueira Franco Picone

Izabela Dutra Alvim

Data de defesa: 10-05-2021

Programa de Pós-Graduação: Alimentos e Nutrição

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-3620-1085>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/2106220486704309>

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rodney Alexandre Ferreira Rodrigues

Orientador – CPQBA/UNICAMP

Prof. Dra. Carolina Siqueira Franco Picone

Membro Titular – FEA/UNICAMP

Dra. Izabela Dutra Alvim

Membro Titular – ITAL

A Ata da Defesa, assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu,
mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre
aquilo que todo mundo vê.”*

(Arthur Schopenhauer)

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação a Deus, a minha mãe Márcia, a minha avó Judite, razões da minha vida e ao meu noivo Nathan, por caminhar junto comigo.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus o seu imenso amor por mim, o qual me sustentou e me permitiu chegar até aqui.

Agradeço também a minha mãe Márcia, mulher que luta incansavelmente por mim e a qual eu tenho muito orgulho de ser filha. A minha avó Judite, pela criação e por todos os ensinamentos. Aos meus tios, Robério e Assis; a minha tia, Rafaele e as minhas primas, Maria Júlia e Stephane, por tornarem minha vida mais agradável. A vocês e a todos os meus outros familiares, todo o meu amor e eterna gratidão.

Ao meu noivo Nathan, o qual eu tenho imenso orgulho e admiração, por todo o amor, carinho, cuidado, apoio e todos os momentos vividos ao longo desses 6 anos. Obrigada por caminhar junto comigo. A você, a certeza de que quero passar minha vida inteira ao seu lado.

Ao Rodney Alexandre Ferreira Rodrigues, o qual eu sou imensamente grata pela orientação, ensinamentos, amizade, suporte, paciência, cafés e risadas. Muito obrigada pela oportunidade e por acreditar na minha capacidade.

Aos amigos do laboratório, Angela e Zé, e a professora Carmen, pela contribuição no desenvolvimento desse trabalho. Vocês tornaram meus dias mais leves e felizes. Aos amigos do CPQBA, Marili, Sinésio e Dri por todos os momentos de conversas, risadas e apoio. Ao Adilson, minha eterna gratidão pela incansável e valiosa ajuda nesse trabalho.

Ao Departamento de Química de Produtos Naturais, pela estrutura física disponibilizada para o desenvolvimento dessa pesquisa. Agradeço também ao Departamento de Alimentos e Nutrição e seus docentes, por acrescentarem muito conhecimento a minha formação acadêmica.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq (processo 131555/2019-7) pela concessão de bolsa, imprescindível para a existência dessa pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

O baru (*Dipteryx alata* Vogel) é um fruto típico do Cerrado brasileiro ainda pouco conhecido e estudado. Ele é constituído por uma única amêndoa comestível, da qual é possível extrair um óleo de cor amarela, sabor agradável, odor característico e rico em ácidos graxos poli-insaturados e compostos bioativos. Entretanto, uma vez extraídos de suas matrizes, os óleos vegetais se tornam mais vulneráveis as reações oxidativas. Neste contexto, o presente estudo teve como objetivo produzir micropartículas contendo óleo de amêndoa de baru por atomização, utilizando diferentes combinações de materiais de parede. Os materiais encapsulantes principais utilizados foram a goma arábica e a maltodextrina. A torta parcialmente desengordurada (TPD) oriunda do processo de extração a frio do óleo, foi utilizada como coadjuvante, de modo a evitar o desperdício desse material tão complexo. O óleo foi caracterizado quanto a composição dos ácidos graxos, teor de umidade, índice de acidez e de peróxidos. Foram produzidas quatro emulsões variando o tipo e a concentração dos materiais de parede e, em seguida, estas foram analisadas quanto a estabilidade, turbidimetria dinâmica, Potencial Zeta e tamanho das gotas. A emulsão que continha 25% de maltodextrina e 75% de goma arábica demonstrou-se a mais estável dentre todas as testadas. Os tamanhos das gotas das emulsões variaram entre 0,5 e 251 µm, sendo a formulação contendo TPD a que apresentou as maiores gotas. A temperatura de secagem das emulsões foi fixada em 170 °C. As micropartículas obtidas apresentaram atividade de água inferior a 0,3 e o teor de umidade médio variou entre 3,34 e 4,17%. As partículas com 25% de maltodextrina foram as mais eficientes em reter e encapsular o óleo e, conseqüentemente, apresentaram menor porcentagem de óleo superficial. O pó com maior quantidade de maltodextrina apresentou maior molhabilidade (3,92 min) e menor higroscopicidade (7,65 g/100 g). O diâmetro médio das partículas variou entre 9,04 e 16,51 µm. A densidade dos pós esteve entre 1,18 e 1,29 g/cm³, sendo os pós com 75% de maltodextrina e com presença de TPD na composição, com menor porosidade de leito. As partículas, em geral, não exibiram diferenças morfológicas relevante entre as amostras, porém todas apresentaram formato esférico com superfície variando, ligeiramente, entre lisa e rugosa, características típicas da secagem em *Spray Dryer*. Pela análise de FTIR foi possível identificar a presença de grupamentos químicos característicos do óleo, do material de parede e possíveis interações entre eles. No estudo de estabilidade, todas as partículas produzidas apresentaram índice de peróxido inferiores ao óleo não-encapsulado após as quatro semanas de armazenamento a 60 °C. A formulação com 25% de maltodextrina foi a mais efetiva em proteger o óleo de amêndoa de baru contra a oxidação.

PALAVRAS-CHAVE: Óleos vegetais; Baru; Emulsões; Secagem por spray; Estabilidade oxidativa.

ABSTRACT

Baru (*Dipteryx alata* Vogel) is a typical fruit from the Brazilian Cerrado still little known and studied. It consists of a single edible almond, from which it is possible to extract a yellow oil, pleasant taste, characteristic odor and rich in polyunsaturated fatty acids and bioactive compounds. However, once extracted from their matrices, plant vegetables become more vulnerable as oxidative reactions. In this context, the present study aimed to produce microparticles containing baru almond oil by atomization, using different wall materials. The main encapsulating materials used were gum arabic, and maltodextrin. The partially defatted pie (PDP) from the cold oil extraction process, was used as a coadjuvant, to avoid the waste of this complex material. The oil was characterized in terms of fatty acid composition, moisture content, acidity, and peroxide index. Four emulsions were produced, varying the type and concentration of the wall materials, and then analyzed for stability, dynamic turbidity, Zeta Potential, and droplet size. The emulsion containing 25% maltodextrin and 75% gum arabic proved to be the most stable among all those tested. The droplet sizes of the emulsions ranged between 0.5 and 251 μm , with the formulation containing TPD showing the largest droplets. The drying temperature of the emulsions was set at 170 $^{\circ}\text{C}$. The microparticles obtained showed water activity less than 0.3 and the average moisture content varied between 3.34 and 4.17%. Particles with 25% maltodextrin were the most efficient in retaining and encapsulating the oil and, consequently, had a lower percentage of surface oil. The powder with the highest amount of maltodextrin showed higher wettability (3.92 min) and lower hygroscopicity (7.65 g/100 g). The mean particle diameter ranged between 9.04 and 16.51 μm . The density of the powders was between 1.18 and 1.29 g/cm^3 . Powders with 75% maltodextrin and those with TPD had lower bed porosity. The particles, in general, did not show relevant morphological differences between the samples, but all presented a spherical shape with a surface varying slightly between smooth and rough, typical characteristics of drying in a Spray Dryer. Through FTIR analysis it was possible to identify the presence of chemical groups characteristic of the oil, the wall material, and possible interactions between them. In the stability study, all particles produced presented a lower peroxide index than the free oil, after four weeks of storage at 60 $^{\circ}\text{C}$. The formulation with 25% maltodextrin was more effective in protecting the baru almond oil from the oxidative process.

KEYWORDS: Vegetables oils; Baru; Emulsions; *Spray drying*; Oxidative stability.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. a) Barueiro ou Baruzeiro e b) Fruto e amêndoa do baru	21
Figura 2. Amêndoas de baru torradas	22
Figura 3. Torta Parcialmente Desengordurada (TPD) com granulometria máxima de 0,125 mm	26
Figura 4. Diferentes morfologias das micropartículas (microcápsulas e microesferas)	28
Figura 5. Representação do mecanismo de adsorção da goma arábica na superfície da gotícula de óleo	31
Figura 6. Fluxograma do processo de extração do óleo da amêndoa de baru por prensagem a frio	37
Figura 7. Aspecto das emulsões contendo óleo de amêndoa de baru (a) imediatamente após o preparo (0 h), (b) 1 h após o preparo e (c) 24 h após o preparo	53
Figura 8. Curvas de retroespalhamento de luz em função da altura da célula nos tempos 0, 15, 30, 45 e 60 min para as emulsões (a) GA, (b) GA/MD, (c) MD/GA e (d) GA/MD/TPD	58
Figura 9. TSI <i>versus</i> tempo de leitura das emulsões GA, GA/MD, MD/GA e GA/MD/TPD	61
Figura 10. Perfil da distribuição do tamanho das gotas das emulsões GA, GA/MD, MD/GA e GA/MD/TPD em função do volume ocupado	61
Figura 11. Perfil da distribuição do tamanho das partículas das formulações GA, GA/MD, MD/GA e GA/MD/TPD em função da frequência em que ocorrem	71
Figura 12. Curvas de distribuição acumulada referente a formulação GA, GA/MD, MD/GA e GA/MD/TPD	72
Figura 13. Morfologia das partículas de GA, GA/MD, MD/GA e GA/MD/TPD ampliadas 500 vezes	77
Figura 14. Morfologia das partículas de GA, GA/MD, MD/GA e GA/MD/TPD ampliadas 1500 vezes	78
Figura 15. Espectro de FTIR do óleo de baru, goma arábica, maltodextrina, TPD e formulação GA/MD/TPD	80
Figura 16. Valores médios de peróxidos do óleo não-encapsulado e encapsulado	83
Figura 17. Perfil de hexanal detectado no óleo de amêndoa de baru não-encapsulado, na formulação GA e na formulação GA/MD ao longo das quatro semanas	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Toneladas de amêndoas de baru (<i>Dipteryx alata</i> Vogel) extraídas de 2013 a 2015	22
Tabela 2. Composição dos ácidos graxos presentes no óleo da amêndoa de baru	24
Tabela 3. Composição das formulações (g/100 mL)	40
Tabela 4. Composição dos ácidos graxos presentes no óleo de amêndoa de baru	51
Tabela 5. Índices de Cremação médios e desvios-padrão das quatro emulsões após 24 h do preparo	55
Tabela 6. Valores médios e desvios-padrão do Potencial Zeta (mV) das emulsões recém preparadas	56
Tabela 7. Valores médios e desvios-padrão de eficiência de encapsulação, óleo superficial, óleo total e carreamento de óleo das partículas produzidas	63
Tabela 8. Valores médios e desvios-padrão para atividade de água (A_w) e umidade das partículas recém produzidas	66
Tabela 9. Valores médios e desvios-padrão de molhabilidade e higroscopicidade das partículas produzidas	69
Tabela 10. Valores médios e desvios-padrão do diâmetro médio ($D_{4,3}$) e <i>span</i> das partículas produzidas	74
Tabela 11. Valores médios e desvios-padrão das densidades (aparente, compactada e real) e porosidade das partículas produzidas	75

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	18
2.1. OBJETIVO GERAL	18
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1. Cerrado Brasileiro	19
3.2. Baru	20
3.3. Amêndoa de Baru	21
3.4. Óleo da Amêndoa de Baru	23
3.5. Torta Parcialmente Desengordurada (TPD)	25
3.6. Microencapsulação	27
3.6.1. Spray Drying	29
3.6.2. Material Encapsulante	30
3.6.2.1. <i>Goma Arábica</i>	31
3.6.2.2. <i>Maltodextrina</i>	32
3.6.3. Emulsões	33
3.7. Oxidação Lipídica	34
4. MATERIAL E MÉTODOS	36
4.1. Material	36
4.1.1. Amêndoa de Baru	36
4.1.2. Materiais Encapsulantes	36
4.1.3. Reagentes e Solventes	36
4.2. Métodos	36
4.2.1. Extração do Óleo das Amêndoas de Baru	36

4.2.2. Obtenção da Torta de Baru Parcialmente Desengordurada (TPD)	37
4.2.3. Caracterização Físico-Química do Óleo da Amêndoa de Baru	38
4.2.3.1. <i>Teor de Umidade</i>	38
4.2.3.2. <i>Acidez</i>	38
4.2.3.3. <i>Índice de Peróxidos</i>	38
4.2.4. Identificação e Quantificação de Ácidos Graxos	39
4.2.4.1. <i>Esterificação do Óleo da Amêndoa de Baru</i>	39
4.2.4.2. <i>Cromatografia Gasosa Acoplada a Detector de Massas</i>	39
4.2.5. Produção das Emulsões	39
4.2.6. Caracterização das Emulsões	40
4.2.6.1. <i>Estabilidade em Proveta (Índice de Cremeação)</i>	41
4.2.6.2. <i>Potencial Zeta</i>	41
4.2.6.3. <i>Turbidimetria Dinâmica</i>	41
4.2.6.4. <i>Tamanho e Distribuição do Tamanho das Gotas</i>	42
4.2.7. Produção das Micropartículas	42
4.2.8. Caracterização das Micropartículas	42
4.2.8.1. <i>Eficiência de Encapsulação e Carreamento de Óleo</i>	43
4.2.8.2. <i>Atividade de Água e Umidade</i>	44
4.2.8.3. <i>Molhabilidade e Higroscopicidade</i>	44
4.2.8.4. <i>Tamanho e Distribuição do Tamanho das Partículas</i>	45
4.2.8.5. <i>Densidades e Porosidade das Partículas</i>	45
4.2.8.6. <i>Morfologia das Partículas</i>	46
4.2.8.7. <i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	46
4.2.8.8. <i>Estabilidade Oxidativa</i>	46
4.2.8.8.1. Produção de Peróxidos	47
4.2.8.8.2. Detecção de Hexanal	47

4.2.9. Análise Estatística	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1. Rendimento e Eficiência de Extração do Óleo das Amêndoas	49
5.2. Caracterização Físico-Química do Óleo da Amêndoa de Baru	49
5.2.1. Teor de Umidade	49
5.2.2. Acidez	50
5.2.3. Índice de Peróxido	50
5.3. Identificação e Quantificação de Ácidos Graxos do Óleo de Amêndoa de Baru Extraído por Prensagem a Frio	51
5.4. Caracterização das Emulsões	52
5.4.1. Estabilidade das Emulsões	52
5.4.1.1. <i>Estabilidade em Proveta (Índice de Cremeação)</i>	52
5.4.1.2. <i>Potencial Zeta</i>	56
5.4.1.3. <i>Turbidimetria Dinâmica</i>	57
5.4.2. Tamanho e Distribuição do Tamanho das Gotas	61
5.5. Produção das Micropartículas	62
5.6. Caracterização das Micropartículas	63
5.6.1. Eficiência de Encapsulação e Retenção de Óleo	63
5.6.2. Atividade de Água e Umidade	66
5.6.3. Molhabilidade e Higroscopicidade	69
5.6.4. Tamanho e Distribuição do Tamanho das Partículas	70
5.6.5. Densidades e Porosidade das Partículas	75
5.6.6. Morfologia das Partículas	77
5.6.7. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	79
5.6.8. Estabilidade Oxidativa	82
5.6.8.1. <i>Produção de Peróxidos</i>	82

5.6.8.2. <i>Detecção de Hexanal</i>	86
6. CONCLUSÃO	90
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

1. INTRODUÇÃO

O Cerrado brasileiro é o segundo maior bioma da América do Sul e abrange cerca de 5% da biodiversidade do planeta. Devido a sua grande heterogeneidade de ecossistemas, mais de onze mil espécies vegetais já foram catalogadas, destacando algumas árvores frutíferas que produzem frutos com propriedades sensoriais e alto valor nutricional, porém ainda pouco estudados.

A prática de exploração comercial desenfreada, a falta de conhecimento sobre a riqueza das espécies nativas e o desenvolvimento insustentável podem ocasionar o desaparecimento desse valioso patrimônio genético brasileiro (BRASIL, 2020; GUIMARÃES; KOBORI, 2016; LEMOS, 2012). Diante disso, o manejo responsável e consciente das espécies frutíferas do Cerrado, contribui não só para preservação desse bioma, mas também permite o desenvolvimento de novos produtos alimentícios saudáveis, nutritivos e agradáveis sensorialmente.

O baruzeiro ou barueiro (*Dipteryx alata* Vogel) é uma espécie arbórea nativa do Cerrado, pertencente à família *Leguminosae*, subfamília *Fabaceae* e que produz um fruto composto por casca de coloração marrom-claro, polpa adocicada e uma única amêndoa comestível, conhecido como baru. A amêndoa presente no baru possui alto valor agregado por conta de sua rica composição nutricional, principalmente em lipídeos, seguida de proteínas, carboidratos, minerais, fibras e compostos bioativos (CARRAZZA & AVILA, 2010; SANO; RIBEIRO; BRITO, 2004).

Da amêndoa é possível extrair um óleo rico em ácidos graxos insaturados (aproximadamente 80%), sendo o ácido oleico o componente majoritário, seguido do linoleico e linolênico, os quais possuem importantes funções biológicas. Alguns estudos mostram que o consumo da amêndoa de baru está associado à redução do estresse oxidativo, do risco de desenvolvimento de doenças cardiovasculares, câncer e doenças gastrointestinais. Além disso, auxilia na melhora do perfil lipídico em indivíduos com sobrepeso (DE SOUZA *et al.*, 2018).

Entretanto, o alto grau de insaturações do óleo da amêndoa de baru favorece a ocorrência das reações de oxidação, as quais podem ser minimizadas ou evitadas pela aplicação de processos tecnológicos (PINELI *et al.*, 2015; VERA *et al.*, 2009).

A microencapsulação é uma técnica que pode ser definida como a retenção de pequenas partículas ou gotículas em uma matriz homogênea ou heterogênea, originando estruturas com diversas funcionalidades. O material interno a partícula é comumente chamado de núcleo, fase interna ou material ativo, enquanto o externo é chamado de casca, material de parede, encapsulante ou membrana.

A microencapsulação é utilizada em diversas áreas, dentre elas a alimentícia, uma vez que oferece vantagens como: redução da interação do material de interesse com o ambiente, facilidade de manuseio, armazenamento e transporte, controle de liberação do ativo, mascara sabores, além de diminuir a taxa de transferência do material ativo para o meio externo (SHAHIDI & HAN, 1993; GHARSALLAOUI *et al.*, 2007).

Em particular, um dos principais objetivos da microencapsulação de óleos vegetais é impedir a oxidação desse ingrediente. Os óleos microencapsulados além da conveniência de um pó sólido, com reduzida volatilidade e menor tendência a oxidação, acabam por permitirem fácil aplicação em diversos produtos acabados como bolos, pães, biscoitos, iogurtes etc (JAFARI *et al.*, 2008).

Dentre as mais diversas técnicas utilizadas para encapsular compostos, o *spray drying*, ou secagem por atomização, se destaca. Esse processo envolve a evaporação de um líquido, geralmente água, através de uma corrente de ar quente, dando origem a partículas sólidas. É considerado uma das técnicas de microencapsulação mais antigas e mais utilizadas, uma vez que apresenta equipamentos disponíveis e relativo baixo custo de operação (JAFARI *et al.*, 2008).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Esse trabalho teve como objetivo principal a obtenção de micropartículas contendo óleo de amêndoa de baru através da secagem por atomização, utilizando goma arábica e maltodextrina como agentes encapsulantes principais e torta de baru parcialmente desengordurada como agente coadjuvante no processo de encapsulação.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair o óleo da amêndoa de baru utilizando prensagem a frio;
- Caracterizar o óleo de acordo com as propriedades físico-químicas principais (umidade, acidez e índice de peróxidos);
- Identificar e quantificar os ácidos graxos livres presentes no óleo de amêndoa de baru;
- Avaliar o uso da torta de baru parcialmente desengordurada como possível agente coadjuvante no processo de encapsulação;
- Caracterizar as emulsões formadas com base na estabilidade em proveta (Índice de Cremeação), turbidimetria dinâmica, Potencial Zeta e tamanho e distribuição do tamanho das gotas;
- Caracterizar às micropartículas obtidas em relação a eficiência de encapsulação, distribuição de tamanho e tamanho médio, atividade de água, umidade, molhabilidade, higroscopicidade, morfologia, densidade (aparente, compactada e real) e porosidade e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier;
- Avaliar a estabilidade oxidativa, em tempo acelerado, das micropartículas e compará-la com o óleo de amêndoa de baru não encapsulado.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Cerrado Brasileiro

Considerado o segundo maior bioma da América do Sul, o Cerrado brasileiro corresponde a, aproximadamente, 24% do território nacional. Isso contribui para que o Brasil esteja no topo *do ranking* dos países com maior biodiversidade do mundo. A extensão do Cerrado engloba toda a região Centro-Oeste, os Estados de Minas Gerais e São Paulo e alguns Estados das regiões Norte e Nordeste, como os Estados de Tocantins, Maranhão, Piauí e Bahia. (SANO *et al.*, 2008; SOUZA, 2011).

A extensa biodiversidade do Cerrado, no que diz respeito a fauna e flora, está relacionada à heterogeneidade de ecossistemas, abrangendo cerca de 20 a 50% das espécies brasileiras (MACHADO *et al.*, 2004). Em se tratando das espécies vegetais, é importante destacar a presença de algumas árvores frutíferas que apresentam riqueza de características sensoriais e alto valor nutricional, tornando-se atrativas as atividades de exploração e comercialização (ANGELLA, 2014; MORZELLE *et al.*, 2015).

De acordo com Partelli *et al* (2010), o Cerrado vem sofrendo ameaças à sua biodiversidade, devido a práticas agrícolas irregulares, ocupação demográfica desenfreada e exploração econômica de algumas espécies nativas. Além disso, nas últimas décadas, mais da metade da área original desse bioma perdeu espaço para locais de pastagens e lavouras, o que pode promover mudanças nas características dos solos. Isso é confirmado por Queiroz (2009), o qual aponta práticas de pecuária extensiva, monoculturas e a abertura de estradas, como as principais responsáveis pela destruição de boa parte do Cerrado nos últimos 30 anos.

Nesse contexto, é importante incentivar o manejo racional das várias espécies frutíferas presentes do Cerrado, bem como o desenvolvimento de estudos e pesquisas sobre potenciais nutricionais e funcionais dessas espécies, objetivando a preservação, o desenvolvimento sustentável, econômico, industrial e tecnológico desse valoroso bioma brasileiro.

Weiss & Santos (2012) ressaltam que durante as etapas de colheita, transporte, armazenamento e comercialização de frutos, ocorrem perdas e elevada produção de coprodutos. Avanços na tecnologia se mostram cada vez mais presentes

como forma, tanto de evita-las, como de buscar novas soluções tecnológicas, assim como a criação de produtos alimentícios inovadores, objetivando a redução da quantidade de açúcares e gordura e o incremento de fibras e minerais (OLIVEIRA JÚNIOR *et al.*, 2016). Entretanto, a inclusão de alimentos regionais saudáveis na dieta ou na formulação de novos produtos acessíveis e agradáveis sensorialmente é um dos obstáculos que a indústria de alimentos enfrenta (SOUZA, 2011).

Diante disso, é válido o aproveitamento das inúmeras espécies frutíferas que estão presentes no Cerrado brasileiro como fontes emergentes de alimentos saudáveis, nutritivos e com potenciais usos no desenvolvimento de novos produtos, porém, sempre visando a conservação da biodiversidade desse e de outros biomas.

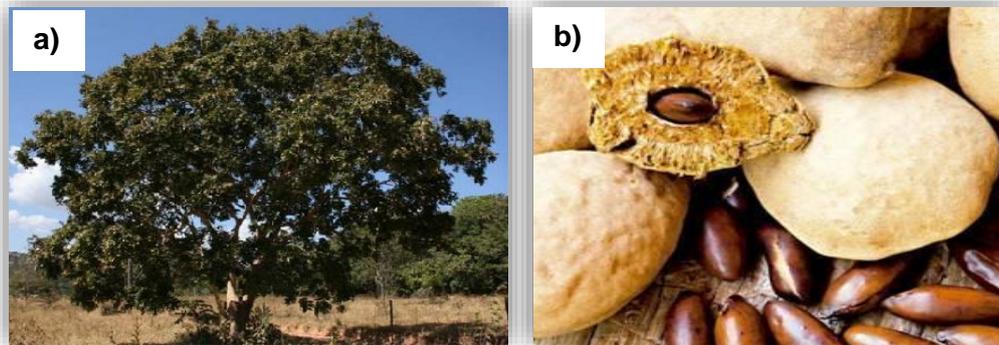
3.2. Baru

Dentre as espécies nativas do Cerrado, o baru (*Dipteryx alata* Vogel), também conhecido como cumbaru, cumaru, feijão coco, barujó, castanha-de-burro, castanha-de-ferro, fruta do macaco, dentre outros nomes, se destaca devido às suas características e grande ocorrência, principalmente na região de Goiás, sendo considerado uma espécie de cultivo promissor (CORRÊA *et al.*, 2000; ORTOLAN *et al.*, 2016; SANO; RIBEIRO; BRITO, 2004).

Pertencente à família *Leguminosae* subfamília *Fabaceae*, o baru é originado em árvores denominadas barueiro ou baruzeiro, de ocorrência em solos bem drenados e férteis e que podem variar entre 15 e 25 metros de altura. Essas, possuem copa arredondada e densa e é considerada de crescimento rápido, podendo chegar até 60 anos de idade. A frutificação geralmente ocorre entre os meses de agosto a outubro e pode variar muito entre os anos, produzindo, em média 1.000 a 3.000 frutos por árvore. Porém, em termos de exploração comercial, somente a cada dois anos ocorre uma safra produtiva, gerando cerca de 150 kg de fruto/árvore (CARRAZZA & AVILA, 2010).

O fruto do barueiro é do tipo drupa, de formato ovoide e pouco achatado, constituído por polpa adocicada, fina casca amarronzada e semente (amêndoa) comestível. Cada fruto pesa em torno de 25 g com variações de 1,5 a 5 cm de comprimento (ROCHA & SANTIAGO, 2009).

Figura 1. a) Barueiro ou Baruzeiro e b) Fruto e amêndoa de baru



Fonte: a) Sítio da Mata¹ e b) Projeto Baru²

¹ Disponível em: <<https://www.sitiodamata.com.br/especies-de-plantas/arvores-de-grande-porte/baru-dipteryx-alata>>. Acesso em 17 ago. 2019;

² Disponível em: <http://revistaea.org/pf.php?idartigo=2529>>. Acesso em 21 ago. 2019.

3.3. Amêndoa de Baru

A amêndoa de baru é considerada a parte do fruto de maior valorização comercial. Ela tem formato elipsoide, com dimensões variadas, coloração creme e é recoberta por uma fina película marrom-escura, a qual pode ser removida facilmente após a torra da amêndoa. O peso médio da amêndoa é de 1,25 g e representa 5% do peso do fruto (CARRAZZA & AVILA, 2010; CASTRO *et al.*, 2018). Com sabor agradável, semelhante ao de outros frutos secos como amendoim, avelã, castanha do Brasil, castanha de caju, macadâmia e pecã, a amêndoa de baru pode ser consumida na forma de aperitivos. Além disso, é muito utilizada para produzir paçocas, bolos, massas, licores e outros produtos (MARTINS, 2010).

A quantidade de amêndoas de baru extraída no Brasil, em toneladas, entre os anos de 2013 e 2015, estão descritos na Tabela 1. Em geral, após a extração, as amêndoas são destinadas à comercialização local, sendo as inteiras e íntegras voltadas para o consumo direto e as quebradas, imperfeitas ou que não apresentem bom aspecto físico, direcionadas para extração do óleo por meio de prensagem a frio (ARACAVA, 2018).

Tabela 1. Toneladas de amêndoas de baru (*Dipteryx alata* Vogel) extraídas de 2013 a 2015.

Coleta extrativa da amêndoa de baru			
Ano	2013	2014	2015
Toneladas	51	69	327

Fonte: IBGE

A amêndoa de baru é considerada um alimento de alto valor nutritivo devido sua composição nutricional, a qual é caracterizada por proteínas (19,7%), carboidratos (19,5%), lipídios (38,4%), fibras (12,6%) e minerais (2,5%), sendo o restante, umidade (7,4%) (SIQUEIRA *et al.*, 2015; TAKEMOTO *et al.*, 2001). Também são ricas em compostos bioativos, tais como fenólicos, carotenoides, flavonoides e dentre eles, alguns são considerados anti-nutricionais, como o ácido fítico (0,16%) e o inibidor de tripsina (38,6 UTI/mg), que impedem a absorção de nutrientes importantes ao organismo humano. Em geral, as amêndoas são torradas antes do consumo para redução ou até eliminação desses compostos (TOGASHI & SGARBIERI, 1994).

Figura 2. Amêndoas de baru torradas.



Fonte: Autoria Própria

O conteúdo proteico da amêndoa de baru ainda é pouco conhecido e estudado. Entretanto, sabe-se que as globulinas são as principais proteínas de reserva presentes nas leguminosas. Ao estudarem as proteínas presentes na amêndoa de baru, Cruz *et al.* (2011) verificaram a presença de globulinas, albuminas, glutaminas e prolaminas, além de algumas proteínas insolúveis. Em comparação a outras leguminosas, nozes e sementes, as amêndoas de baru dispõem de maior quantidade de proteínas que a ervilha, o feijão comum, o grão de bico, a lentilha, a amêndoa, a noz pecã, o pinhão, o pistache, a noz, a castanha do Pará e a de caju, a avelã, a macadâmia e o amendoim (TOGASHI & SGARBIERI, 1994; VENKATACHALAM & SATHE, 2006).

Dos carboidratos presentes, as fibras compreendem quase 85% do total, onde, as insolúveis, estão em maioria. O conteúdo mineral é composto por cálcio, potássio, fósforo, magnésio, cobre, ferro, manganês e zinco (TAKEMOTO *et al.*, 2001).

Alguns estudos verificaram que o consumo moderado da amêndoa de baru promove efeitos benéficos a saúde. Casas-Agustench *et al.*, (2011) e Naves & Freitas (2010) demonstraram que a ingestão de amêndoas de baru foi capaz de melhorar o perfil lipídico e proteger o sistema cardiovascular de indivíduos hiperglicêmicos. Souza (2014) observou redução do tecido adiposo de mulheres com excesso de peso e obesidade. Além disso, Siqueira *et al.* (2012), relataram que, devido ao seu potencial antioxidante, a amêndoa de baru mostrou-se efetiva no combate ao estresse oxidativo induzido por suplementação oral de ferro em ratos.

Os ácidos graxos insaturados presentes na amêndoa, principalmente oleico e linoleico, denominadas ômega 9 e 6, respectivamente, apresentam importantes funções biológicas, das quais vale destacar a proteção contra a aterosclerose, alterações cardiovasculares, além da menor propensão a ocorrência de danos celulares oxidativos (ANDRADE & CARMO, 2006).

3.4. Óleo da Amêndoa de Baru

O óleo presente na amêndoa de baru apresenta, aproximadamente, 80% de ácidos graxos insaturados, sendo o ácido oleico o componente majoritário, seguido do linoleico e linolênico (TAKEMOTO *et al.*, 2001). Segundo a Organização Mundial

da Saúde (2003), a proporção recomendada de ácido linoleico e linolênico para consumo é de 5:1 a 10:1. Nesse contexto, o óleo da amêndoa de baru apresenta uma relação de 13:1 de ácido linoleico:ácido linolênico, mostrando-se próximo ao recomendado (ARACAVA, 2018). A Tabela 2 dispõe a composição, em porcentagem, dos ácidos graxos do óleo da amêndoa de baru.

Tabela 2. Composição dos ácidos graxos presentes no óleo da amêndoa de baru.

Ácido Graxo	Porcentagem
Ácido Palmítico (C16:0)	7,5
Ácido Esteárico (C18:0)	5,0
Ácido Araquídico (C20:0)	1,1
Ácido Behênico (C22:0)	2,6
Ácido Lignocérico (C24:0)	2,8
Ácido Oleico (C18:1)	47,4
Ácido Linoleico (C18:2)	29,0
Ácido Linolênico (C18:3)	2,0
Ácido Gadoléico (C20:1)	2,7

Fonte: Adaptado de ARACAVA (2018) e TAKEMOTO *et al.* (2001).

Além do conteúdo lipídico, o óleo de amêndoa de baru também é fonte de compostos bioativos, os quais são produzidos pelos vegetais em situações de estresse (seca, chuvas intensas, radiação, ataque de patógenos). Em geral, espécies provenientes de regiões que apresentam condições climáticas adversas, produzem maior quantidade desses compostos.

A maioria das substâncias bioativas conhecidas apresentam ação antioxidante. A exemplo, tem-se os tocoferóis, que estão presentes no óleo de amêndoa de baru, sendo o α -tocoferol, conhecido como vitamina E, o de maior ocorrência. Segundo Luz *et al.* (2010), o conteúdo de α -tocoferol do óleo de amêndoa de baru é semelhante ao do óleo de amendoim (5 mg/100 g). Além dos tocoferóis, o óleo também contém fenólicos, ácidos fenólicos, carotenoides, flavonoides e fitosteróis.

Diante disso, a prática de extração do óleo da amêndoa de baru é recorrente, a qual pode ser realizada por diferentes métodos, obtendo diferentes rendimentos. Os mais utilizados são prensagem a frio (BATISTA *et al.*, 2012; MARQUES *et al.*, 2015) e extração com solventes, como éter etílico (OLIVEIRA *et al.*, 2011), éter de petróleo (GUIMARÃES; KOBORI, 2016; OLIVEIRA *et al.*, 2011), n-hexano (LIRA *et al.*, 2014) e etanol (DRUMMOND *et al.*, 2007).

Segundo Carraza & Ávila (2010), o método de extração por prensagem a frio pode ser aplicado tanto para as amêndoas inteiras, quanto para as amêndoas quebradas e/ou partidas durante o processo de quebra dos frutos. Por esse método, Lima (2012) obteve rendimento médio de, aproximadamente, 80% em relação a quantidade de óleo presente na amêndoa.

A eficiência do processo de extração com solvente é considerada elevada, uma vez que o teor de óleo resultante no material sólido desengordurado, chamado de torta ou farinha, chega a níveis menores que 1% (WILLIAMS, 2005). Porém, o uso de solventes, principalmente, n-hexano tem sido cada vez menos aceito, uma vez que a exposição crônica a essas substâncias, gera efeitos nocivos à saúde (GALVIN, 1997), além de não ser considerada uma técnica ecológica.

Uma vez extraído o óleo, é necessária a aplicação de medidas que possam evitar a ocorrência de reações oxidativas, uma vez que ele contém múltiplas ligações insaturadas e encontra-se vulnerável à ação do oxigênio. Tonon *et al.* (2011) aponta para a microencapsulação como uma das alternativas utilizadas para proteger óleos vegetais contra oxidação. Ela promove a formação de uma barreira física capaz de limitar, dificultar ou até impedir fatores pró-oxidantes como luz, oxigênio e calor de acessarem o óleo. Além disso, essa técnica facilita a incorporação de substâncias lipofílicas em matrizes, predominantemente, hidrofílicas, podendo promover o enriquecimento e a diversificação de produtos.

3.5. Torta Parcialmente Desengordurada (TPD)

Em geral, considera-se que à medida que um componente é extraído de sua matriz, a quantidade dos outros restantes aumenta proporcionalmente. Aracava (2018), após avaliar a composição centesimal da torta, coproduto resultante da

extração parcial do óleo das amêndoas de baru por prensagem a frio, observou valores (em base seca) aproximados de proteínas (40%), seguida de carboidratos (37%), lipídeos (10%) e minerais (5%). Além disso, a torta também conta com alguns compostos bioativos, tais como fenólicos, tocoferóis e carotenoides.

Por se tratar de um material que ainda contém elevado valor nutricional, a torta é utilizada para enriquecer diversos produtos, como bolos, biscoitos e pães. Além disso, na maioria das vezes, ela segue para retirada do óleo remanescente, através do uso de solventes orgânicos. Após esse processo, na maioria das vezes é triturada originando a farinha desengordurada. Esse processo tem por finalidade elevar o rendimento de extração do óleo e melhorar a qualidade nutricional do material pelo aumento do teor proteico. A Figura 3 apresenta a Torta Parcialmente Desengordurada utilizada neste estudo como material de parede coadjuvante (CRUZ, 2010; SIQUEIRA; PACHECO; NAVES, 2015; PEIXOTO, 2016).

Figura 3. Torta Parcialmente Desengordurada (TPD) com granulometria máxima de 0,125 mm.



Fonte: Autoria Própria

De acordo com a literatura, as frações proteicas presentes na amêndoa de baru e, conseqüentemente, na torta são: globulinas (61,74%), albuminas (13,97%), glutelinas (3,25%) e prolaminas (0,48%). As globulinas são constituídas, principalmente, por legumina e vicilina, as quais são atribuídas propriedades emulsificantes por apresentarem certa atividade de superfície (KOYORO & POWERS,

1987; CRUZ, 2010). Essa composição proteica é semelhante a composição de algumas proteínas vegetais já conhecidas e estudadas, como a proteína de ervilha, por exemplo (FRANCISCO, 2020).

Nesse contexto, diversos estudos vêm utilizando proteínas vegetais como agentes emulsificantes para produção de emulsões utilizadas na área da microencapsulação. Essa propriedade é determinada pela habilidade das proteínas em adsorver-se na interfase. Além da capacidade emulsificante, elas apresentam biocompatibilidade, biodegradabilidade, capacidade de absorção de água e gordura, e formação de gel e filme (NESTERENKO *et al.*, 2013; REINECCIUS, 2018). Aracava (2018) observou atividade emulsificante da torta de amêndoa de baru próximo a 50%.

Dessa forma, considerando o valor nutricional e a capacidade emulsificante das proteínas presentes na torta, foi proposta a utilização desse coproduto, em pequenas quantidades, para compor o material encapsulante, além de possibilitar seu aproveitamento.

3.6. Microencapsulação

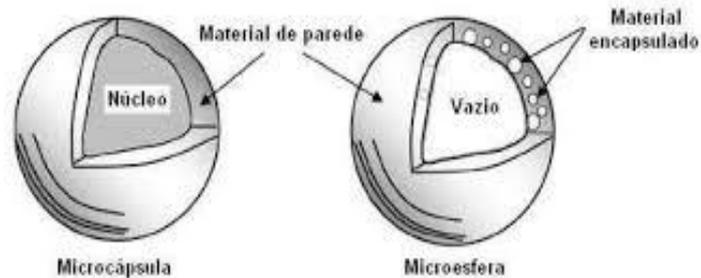
Segundo Poshadri & Kuna (2010), a microencapsulação consiste em um processo que origina partículas de tamanho muito pequeno (microcápsulas ou microesferas), revestidas por uma matriz homogênea ou heterogênea, as quais dispõem de importantes propriedades que podem ser úteis em diversas aplicações.

Algumas denominações são dadas ao material que será revestido, tais como núcleo, fase interna ou recheio. Já o material que tem o papel de retenção é chamado de casca, cobertura, material encapsulante, membrana ou material de parede (GHARSALLAOUI *et al.*, 2007). Para Baker (1987) vários tamanhos de partículas podem ser formados, desde nano (< 0,2 μm) até macropartículas (> 5000 μm), a depender do processo e das condições de encapsulação utilizadas.

Existem algumas variações na morfologia das micropartículas, como mostra a Figura 4, que pode ser microcápsula, onde o núcleo e a casca são bem definidos ou microesfera, a qual o material ativo encontra-se bem disperso dentro da matriz. Entretanto, na microesfera, o material ativo pode ser aprisionado próximo ou

na superfície da partícula, a qual acaba expondo a substância a ser protegida (ARENAS-JAL; SUÑÉ-NEGRE; GARCÍA-MONTOYA, 2020).

Figura 4. Diferentes morfologias das micropartículas (microcápsulas e microesferas).



Fonte: Tonon, 2009

Vale ressaltar que, além da influência na proteção do material ativo, a morfologia das micropartículas está associada a fenômenos de liberação e de carreamento (BENITA, 1996). No caso das microcápsulas, tanto a capacidade de carreamento, quanto a velocidade de liberação do material ativo são maiores. Entretanto, quanto mais material ativo for aprisionado, mais fina será a camada de material encapsulante, ocasionando menor proteção do ativo. Já nas microesferas, a quantidade de material ativo é menor e a liberação é mais lenta (GAONKAR *et al.*, 2014).

Além do uso da microencapsulação nas áreas química (45%), farmacêutica (18%) e cosmética (8%), a área de alimentos (16%) também passou a contar com as inúmeras vantagens dessa técnica (MARTINS, 2012). Algumas delas são: diminuir a interação de substâncias com fatores ambientais, diminuir reações que podem resultar em perda de cor, aroma, sabor e valor nutricional, mascarar sabores indesejáveis, permitir a incorporação de substâncias líquidas em sistemas secos, além de promover a liberação controlada de um determinado composto, a fim de evitar perdas durante o processamento e/ou a utilização inadequada (PSZCZOLA, 1998; REINECCIUS, 1991; RISCH, 1995; DEPYPERE *et al.*, 2003).

Alguns fatores devem ser considerados para garantir maior eficiência na microencapsulação, tais como: natureza da substância a ser encapsulada, tipo de

material encapsulante, tamanho das gotas e viscosidade da emulsão pré-formada. Destes, o tipo de material encapsulante utilizado e a emulsão formada são considerados os mais críticos e que requerem mais atenção. Esses fatores, quando bem alinhados, são capazes de permitir que os objetivos desejados ao utilizar a microencapsulação, sejam alcançados (RÉ, 1998).

Diversas técnicas, que podem ser combinadas, são utilizadas para encapsular materiais e podem ser divididas em três grupos: *métodos químicos*, como inclusão molecular e polimerização interfacial; *métodos físico-químicos*, como coacervação simples e complexa, encapsulação sol-gel e microencapsulação assistida por CO₂ supercrítico; e *métodos físico-mecânicos*, como *spray drying*, *spray chilling*, *spray coating*, leite fluidizado e evaporação de solvente (GHOSH, 2006).

3.6.1. Spray Drying

Também conhecida como secagem por pulverização ou atomização, o *spray drying* é uma operação em que um produto líquido (emulsão, solução ou suspensão) é atomizado em uma corrente de ar quente para obter instantaneamente um pó. O *spray drying* é considerado uma das técnicas mais comuns de microencapsulação de alimentos por conta de sua flexibilidade, possibilidade de produção contínua, disponibilidade de equipamentos e relativo baixo custo de operação, sendo o mais econômico entre os diversos métodos de encapsulação, quando se utiliza equipamento convencional (GHARSALLAOUI *et al.*, 2007; DIAS; FERREIRA; BARREIRO, 2015).

Basicamente, o processo consiste no bombeamento de uma emulsão ou uma solução líquida que, através de um micro bico atomizador, é pulverizada em uma câmara aquecida, originando rapidamente um pó. Apesar das altas temperaturas utilizadas nesse processo (180 °C ou até mesmo 200 °C), o tempo de residência do material a ser processado no equipamento é curto, de modo a permitir o uso dessa tecnologia em produtos sensíveis ao calor, uma vez que, praticamente não afeta a qualidade do produto final (RÉ, 1998; NEDOVIC *et al.*, 2011).

Alguns fatores devem ser considerados a fim de otimizar a secagem por *spray drying*, tais como: natureza do material encapsulante, tipo de substância a ser encapsulada, características da emulsão e condições de operação do equipamento

(*Spray Dryer*) como, por exemplo, a temperatura de secagem utilizada, a qual pode influenciar em mudanças na viscosidade, no conteúdo de água e tamanho da partícula e, em casos extremos, levar a degradação ou volatilização de compostos termossensíveis (LIU *et al.*, 2004; SHAHIDI & HAN, 1993b; JAFARI *et al.*, 2008).

3.6.2. Material Encapsulante

A existência do material encapsulante é fundamental para que o processo de microencapsulação ocorra. A natureza deste material é um dos fatores que têm influência direta na estabilidade das substâncias encapsuladas (ROSENBERG *et al.*, 1990). Além disso, vale ressaltar que a adequação do material com o composto que será encapsulado deve ser comprovada, a fim de obter maior eficiência de encapsulação (GHARSALLAOUI *et al.*, 2007).

Poshardri & Kuna (2010) afirmam que, um ou vários ingredientes podem ser misturados para compor o material encapsulante. O objetivo primordial desse material é exatamente proteger a(s) substância(s) principal(ais) contra diversos fatores como luz, umidade e oxigênio (GARG *et al.*, 2006), contribuindo para melhor estabilidade e qualidade do material ativo.

Para Shahidi & Han (1993b) o material encapsulante é considerado ideal quando apresenta características como: pouca higroscopicidade, baixa viscosidade, fácil manipulação durante o processo, não ser reativo com o material a ser encapsulado, ter boa aderência ao agente ativo dentro da cápsula, garantir a máxima proteção do material presente no núcleo contra luz, oxigênio, pH e substâncias reativas, ser solúvel nos solventes mais utilizados, permitir a liberação desejada do agente ativo, ser econômico e não apresentar sabor ou odor desagradável.

A escolha do material encapsulante mais adequado, deve ser feita considerando fatores importantes, como: propriedades físicas e químicas, tanto da substância de interesse (natureza e solubilidade), quanto do próprio material encapsulante (viscosidade, habilidade de formar filme, transição vítrea); e propriedades mecânicas. Além disso, a verificação da compatibilidade com o agente ativo, mecanismos de controle e questões econômicas também devem ser ponderados (COSTA *et al.*, 2015).

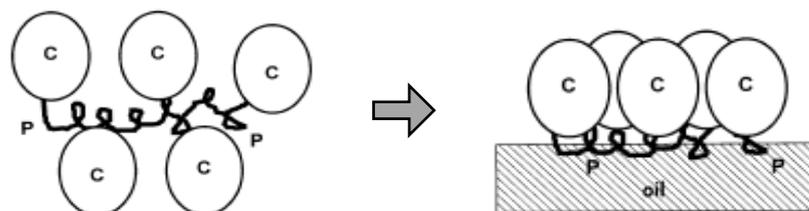
Os materiais encapsulantes mais utilizados na área de alimentos são hidrocolóides (gomas, amidos, celuloses), proteínas (gelatina, caseína, proteína do soro do leite, proteínas da soja), lipídeos (ceras, óleos) e materiais sintéticos (polivinilpirrolidona) (MARTINS *et al.*, 2014). Segundo Costa *et al.* (2015), goma arábica, maltodextrina e amido modificado, ganham destaque na utilização em *spray drying*, por conta dos seus altos pesos moleculares e temperaturas de transição vítrea.

3.6.2.1. Goma Arábica

A goma arábica, também conhecida como goma acácia, é um exsudado do tronco e de folhagens de árvores da família *Acácia senegal* ou *Acacia seyal*. É um polímero de estrutura heterogênea, composto por ácido D-glucurônico, L-ramnose, D-galactose, L-arabinose e de 1 a 2% de proteína. A fração polissacarídica apresenta pouca ou quase nenhuma proteína, já a fração proteica, possui moléculas de maior massa molecular e é responsável pela propriedade emulsificante da goma arábica (DICKINSON, 2003; THEVENET, 1988).

É uma matéria prima inodora, insípida, solúvel em água e com baixa viscosidade em comparação a outros polissacarídeos de mesma massa molecular, o que é uma vantagem em processos que requerem bombeamento como o *spray drying*. Ela é bastante utilizada como agente encapsulante por permitir a produção de emulsões estáveis em diversos pHs, pela sua capacidade de adsorver-se na interface óleo-água, reduzindo a tensão superficial do meio (Figura 5). Isso a torna um ótimo material para encapsular lipídeos (GHARSALLAOUI *et al.*, 2007; KENYON, 1995).

Figura 5. Representação do mecanismo de adsorção da goma arábica na superfície da gotícula de óleo.



Fonte: Adaptado de Dickinson, 2003

Como representado na Figura 5, durante o processo de preparo de emulsões, a molécula de goma arábica se reorganiza, de modo que a fração proteica, representada por P, seja adsorvida na superfície das gotículas de óleo e os blocos de carboidratos hidrofílicos, C, orienta-se para a fase aquosa. Alguns autores reportam que fração proteica pode ser a principal responsável pela emulsificação e estabilização da emulsão. Além disso, a porção de carboidratos é capaz de formar uma barreira estérica impedindo a floculação e coalescência das gotas. Assim sendo, a goma arábica propicia tanto estabilização eletrostática, devido à presença de grupos proteicos carregados, quanto estérica (DICKINSON, 2003; JAYME; DUNSTAN; GEE, 1999; RAY *et al.*, 1995; RANDALL; PHILLIPS; WILLIAMS, 1988).

Entretanto, nos últimos anos, alguns pesquisadores vêm buscando materiais encapsulante alternativos, que sejam capazes de formar emulsões estáveis, para serem utilizados em substituição ou em associação a goma arábica, uma vez que esta apresenta alto custo, relativa disponibilidade e pode conter pequenas impurezas (JAFARI *et al.*, 2008).

3.6.2.2. *Maltodextrina*

A maltodextrina é um polissacarídeo constituído de cadeias de D-glicose conectadas por ligações alfa-1,4 resultante da hidrólise (ácida, enzimática ou ambas) controlada do amido oriundo de matrizes como milho, batata, mandioca, trigo, entre outros (CHRONAKIS, 1998; SHAHIDI & HAN, 1993).

O grau de hidrólise da molécula de amido é medido pela dextrose equivalente (DE), a qual refere-se ao conteúdo de açúcares redutores expressos em percentual de D-glicose pura (dextrose) e é inversamente proporcional a massa molecular. Através do grau de polimerização da molécula de amido é possível mensurar o valor de DE e, se esse for menor que 20, o produto da hidrólise é classificado como maltodextrina, caso seja maior ou igual a esse valor, é classificado como xarope (MCPHERSON & SEIB, 1997).

Com aspecto de pó de cor branca, insípido e quase sem sabor adocicado, a maltodextrina é bastante utilizada na indústria alimentícia para conferir corpo e volume a diversos alimentos, de modo a conceder consistência e textura. Apesar de não mascarar sabores, ajuda no controle da doçura. Além disso, auxilia na prevenção

do escurecimento não enzimático e compõe o material encapsulante em processos de secagem por *spray drying*. Por apresentar baixa viscosidade, mesmo em altas concentrações, é muito utilizada na produção de emulsões a fim de proteger compostos de interesse através da microencapsulação (SILVA; JUNIOR; VISENTAINER, 2014).

No que diz respeito a encapsulação de óleos, apesar da maltodextrina quase não apresentar poder emulsificante, por não se tratar de um hidrocoloide adsorvente, ela é capaz de conferir certa viscosidade a fase contínua, retardando o movimento das gotas de óleo no meio, contribuindo para estabilização do sistema. Alguns autores afirmam que a maltodextrina é boa aliada na proteção de óleos contra a oxidação, uma vez que possibilita a formação de partículas de menores tamanhos e, conseqüentemente, com menor carga lipídica (GHARSALLAOUI *et al.*, 2007).

3.6.3. Emulsões

Uma emulsão pode ser definida como um sistema composto por dois líquidos imiscíveis, em que um deles está disperso no outro em pequenas gotículas (FRIBERG *et al.*, 2004). De acordo com McClements (2005), uma emulsão pode ser classificada de acordo com a distribuição da fase dispersa na fase contínua. Quando gotículas de óleo estão dispersas em água, tem-se uma emulsão do tipo óleo em água (O/A) e quando gotículas de água estão dispersas em óleo, a emulsão é chamada de água em óleo (A/O).

É importante avaliar as propriedades da emulsão, pois estas refletem diretamente na eficiência de encapsulação, de modo que quando se tem uma emulsão estável, a quantidade de material encapsulado, provavelmente, será maior. Além disso, outros parâmetros também devem ser avaliados, tais como: concentração de sólidos totais, viscosidade e tamanho das gotas da emulsão (JAFARI *et al.*, 2008).

Para que uma emulsão seja considerada estável, não deve haver mudanças no tamanho das gotas com o passar do tempo. Isso é geralmente alcançado através da utilização de materiais de parede de caráter adsorvente e/ou emulsificantes (tensoativos) durante o preparo da emulsão, uma vez que eles são capazes de formar uma membrana protetora (filme) na superfície das gotas de óleo, impedindo-as de coalescer (MCCLEMENTS, 2005).

O preparo de uma emulsão deve garantir que ocorra máxima retenção do material ativo na micropartícula após a secagem. Perrier-Cornet *et al.* (2005), afirmam que as emulsões podem ser produzidas por diferentes processos de homogeneização. No momento da escolha do tipo de equipamento homogeneizador que será utilizado, as condições de operação, as características dos materiais e as propriedades físicas da emulsão, devem ser consideradas. Na indústria de alimentos, os homogeneizadores mais utilizados são: rotor-estator, microfluidizador, válvula de alta pressão e ultrassom (MCCLEMENTS, 2005, 2010).

3.7. Oxidação Lipídica

Diversos produtos alimentícios possuem lipídeos em sua composição, os quais são importantes do ponto de vista da qualidade, principalmente em relação as propriedades organolépticas dos alimentos como, por exemplo, textura, cor e *flavour*. Além disso, contribuem com o valor nutricional dos alimentos, fornecendo energia, ácidos graxos essenciais e vitaminas lipossolúveis. Entretanto, os lipídeos são alvos fáceis da oxidação, a qual pode ocorrer espontaneamente e inevitavelmente, favorecendo o desenvolvimento de ranço nos alimentos (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999).

O tipo de estrutura lipídica, o meio em que ela se encontra, o número e a natureza de insaturações, a presença de oxigênio, luz, altas temperaturas, pró-oxidantes e/ou antioxidantes são fatores determinantes para estabilidade dos alimentos, uma vez que são responsáveis por desencadear reações de oxidação (BERSET; CUVELIER, 1996; FRANKEL *et al.*, 1994). Óleos vegetais de caráter alimentício apresentam em sua composição elevada quantidade de ácidos graxos insaturados, em especial oleico, linoleico e linolênico. Quanto maior o número de ligações duplas presentes na molécula de ácido graxo, mais rapidamente ocorrerá reações de autooxidação. Por isso, os óleos vegetais poli-insaturados são muito vulneráveis a deterioração oxidativa quando comparados as gorduras animais, por exemplo (ALLEN; HAMILTON, 1994; ALLEN; HAMILTON, 1983; FURIA, 1980).

A oxidação pode ocorrer por diversas vias, tais como: fotoxidação (desencadeada principalmente pela presença de luz ultravioleta), autooxidação (envolve reações radicalares complexas) e enzimática (oriunda de catálise enzimática

pela ação da lipoxigenase). Destas, a autooxidação é principal via de oxidação de óleos e gorduras e ocorre em três fases: iniciação, propagação e terminação. Inicialmente ocorre a formação de radicais livres decorrentes da abstração do hidrogênio de um ácido graxo. Esse processo ocorre mais facilmente quanto maior o grau de insaturação da molécula.

Na propagação, os radicais livres reagem com o oxigênio, originando os produtos primários da reação, os peróxidos e hidroperóxidos, os quais atuarão como propagadores da reação. Com o avanço da oxidação, os substratos se esgotarão e as reações de propagação darão lugar a fase de terminação com formação de produtos secundários (compostos aldeídicos, ácidos oxidados e compostos voláteis) pela combinação de dois ou mais radicais (FERRARI, 1998; SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999; ROMANI; MARTINS; SOARES, 2017).

Como forma de tentar retardar ou até inibir essas reações, um dos mecanismos utilizados pela indústria de alimentos é a adição de antioxidantes, sejam eles naturais ou sintéticos. Os antioxidantes são compostos fenólicos capazes de remover ou inativar os radicais livres formados na fase de iniciação ou de propagação, através da doação de hidrogênios, de modo a interromper as reações em cadeia. Como exemplo de antioxidantes naturais utilizados, tem-se os tocoferóis, ácidos fenólicos, carotenoides, antocianinas e dos sintéticos, o BHA (butilhidroxianisol), BHT (butilhidroxitolueno), PG (galato de propila), TBHQ (Terc-butilhidroquinona) se destacam (RAMALHO & JORGE, 2006).

Outro mecanismo que vem sendo utilizado para proteger óleos e gorduras contra oxidação é a microencapsulação. Como discutido anteriormente, a técnica consiste no aprisionamento de uma substância ativa por um material encapsulante, de forma que esta não permaneça diretamente exposta a possíveis agentes deteriorantes (ARENAS-JAL; SUÑÉ-NEGRE; GARCÍA-MONTOYA, 2020).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Material

4.1.1. Amêndoa de Baru

As amêndoas de baru torradas foram adquiridas comercialmente da empresa *Armazém São Vito Comércio de Produtos Alimentícios Ltda*[®] (São Paulo). As amêndoas foram classificadas em relação a integridade, descascadas, embaladas em sacos de polipropileno e armazenadas a - 4 °C até o momento da extração do óleo.

4.1.2. Materiais Encapsulantes

Os materiais utilizados no processo de encapsulação foram a goma arábica, adquirida da Sinergia Científica[®] (Campinas, São Paulo); a maltodextrina Mor-Rex[®] 1910 (DE 10), doada pela Ingredion Brasil Ingredientes Ltda[®] (Mogi Guaçu, São Paulo) e a Torta de Baru Parcialmente Desengordurada (TPD), com granulometria máxima de 0,125 mm, oriunda do processo de extração do óleo das amêndoas.

4.1.3. Reagentes e Solventes

Todos os reagentes e solventes utilizados neste trabalho foram de grau de pureza analítica.

4.2. Métodos

4.2.1. Extração do Óleo das Amêndoas de Baru

O óleo foi extraído por prensagem a frio logo após as amêndoas serem previamente trituradas em Laboratory Blender (Waring Commercial[®]). Foi utilizada prensa mecânica (Charlotte Ltda[®]), com capacidade equivalente a 60 toneladas. Após a extração, o óleo de amêndoa de baru foi recolhido, filtrado em papel filtro, para retirada de possíveis partículas de torta que estivessem misturadas o óleo, envasado em frascos de vidro opacos e armazenados a 4 °C para posterior utilização. O fluxograma desse processo está disposto na Figura 6.

Figura 6. Fluxograma do processo de extração do óleo da amêndoa de baru por prensagem a frio.



Fonte: Autoria Própria

O rendimento e a eficiência da extração foram calculados de acordo com as Equações 1 e 2, respectivamente.

$$R(\%) = \frac{M_o}{M_a} \times 100 \quad (1)$$

$$E(\%) = \frac{M_o}{L} \times 100 \quad (2)$$

Onde,

R = rendimento da extração do óleo (%)

M_o = massa do óleo obtida (g)

M_a = massa de amostra de amêndoa (g)

E = eficiência de extração (%)

L = quantidade máxima de lipídeos presente na amostra de amêndoa (g)

4.2.2. Obtenção da Torta de Baru Parcialmente Desengordurada (TPD)

Logo após a extração do óleo, a torta residual foi recolhida, retriturada, peneirada em peneira com poros de 0,125 mm para a redução de tamanho, embalada e armazenada a - 4 °C para utilização em análises posteriores. A redução da granulometria teve como objetivo facilitar a dispersão da TPD em água durante o preparo das emulsões e evitar possível entupimento do bico atomizador do *Spray Dryer* durante a secagem.

4.2.3. Caracterização Físico-Química do Óleo de Amêndoa de Baru

4.2.3.1. *Teor de Umidade*

A umidade do óleo foi determinada por dessecação em estufa a 105 °C. Pesou-se, aproximadamente, 2 g de óleo em pesa-filtro de vidro, previamente tarado. Em seguida, as amostras foram levadas à estufa por 3 h e, passado esse tempo, os pesa-filtros foram transferidos para um dessecador até chegarem à temperatura ambiente. O peso das amostras foi anotado e esse procedimento repetiu-se até que não houvesse mais variação no peso. A análise foi realizada em triplicata (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

4.2.3.2. *Acidez*

A determinação de acidez baseia-se na titulação do óleo com uma solução de hidróxido de sódio. Amostras de 2 g de óleo foram pesadas em Erlenmeyer de 125 mL e, em seguida, foram adicionados 25 mL de solução de éter-álcool (2:1) neutra e 2 gotas do indicador fenolftaleína. A titulação foi realizada com solução de hidróxido de sódio 0,1 M até o aparecimento da coloração rósea. A acidez total e a acidez expressa em ácido oleico foram determinadas. A análise foi realizada em triplicata (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

4.2.3.3. *Índice de Peróxidos*

O índice de peróxido determina todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio sendo, em geral, consideradas como peróxidos. Amostras de 5 g de óleo foram pesadas em Erlenmeyer de 250 mL, em seguida, foram adicionados 30 mL de uma solução de ácido acético-clorofórmio 3:2 e agitou-se até completa dissolução.

Posteriormente, adicionou-se 0,5 mL de uma solução saturada de KI ao abrigo da luz e esperou-se 1 min. Acrescentou-se 30 mL de água e titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N sob agitação constante. A titulação continuou até o desaparecimento da coloração amarelada. Por fim, foi adicionado 0,5 mL de solução de amido indicadora e observou-se o desaparecimento da cor azul. O resultado foi expresso em miliequivalente de peróxidos por kg de óleo. A análise foi realizada em triplicata (AOAC, 1990).

4.2.4. Identificação e Quantificação de Ácidos Graxos

A identificação e quantificação dos ácidos graxos livres presentes no óleo da amêndoa de baru foi realizada por cromatografia gasosa, após prévia esterificação do óleo.

4.2.4.1. Esterificação do Óleo de Amêndoa de Baru

Em tubos de ensaio pesou-se, aproximadamente, 50 mg de óleo, adicionou-se 4 mL do reagente de saponificação e agitou em vórtex por 30 seg. Após a agitação, os tubos foram aquecidos a 90 °C por 5 min em banho maria. Terminado esse procedimento e com os tubos já frios (25 °C), realizou-se a esterificação. Nessa etapa, primeiramente, adicionou-se 5 mL de reagente de esterificação e aqueceu-se novamente, a 90 °C por 5 min, em banho maria para que ocorresse a formação de ésteres de ácidos graxos. Em seguida, foram adicionados 4 mL de uma solução saturada de NaCl e 5 mL de éter de petróleo, seguida de agitação em vórtex por 30 seg. Ao final, observou-se separação de fases e o sobrenadante foi recolhido e acondicionado em *vials* para posterior análise cromatográfica. (HARTMAN & LAGO, 1973).

4.2.4.2. Cromatografia Gasosa Acoplada a Detector de Massas

Após esterificação, a caracterização do óleo da amêndoa de baru, em relação a composição dos ácidos graxos livres, foi realizada através da cromatografia gasosa. A análise foi realizada em um cromatógrafo a gás Agilent®, modelo HP-6890, equipado com um detector seletivo de massas Agilent®, modelo HP-5975, utilizando uma coluna capilar HP-5MS (30 m x 0,25 mm diâmetro x 0,25 µm espessura de filme) nas seguintes condições: temperatura do injetor = 220 °C, coluna = 40 °C (1 min), taxa de aquecimento de 10 °C/min até 220 °C (30 min) e detector = 270 °C. Hélio foi utilizado como gás de arraste numa vazão de 1 mL.min⁻¹. Detector seletivo de massas operando a 70 eV, m/z = 35 a 500 u.m.a. Os cromatogramas gerados foram avaliados com o auxílio do *software* GC/MSD e da biblioteca NIST-11 (AOAC, 2004).

4.2.5. Produção das Emulsões

Antes de iniciar o preparo das emulsões, a concentração de sólidos foi fixada em 30% (30 g de sólidos/100 mL de água), sendo o material encapsulante

equivalente a 25% e o óleo de amêndoa de baru, a 5% (JAFARI *et al.*, 2008; MARQUES, 2014).

As emulsões foram preparadas utilizando a técnica de inversão de fases. Inicialmente, os materiais encapsulantes foram misturados a água destilada e ao Tween 80[®] e deixados sob agitação, em *shaker*, por 12 h. Após a completa dissolução dos materiais na água, a dispersão (fase aquosa) foi aquecida a 75 °C e a fase oleosa, constituída por óleo de baru e Span 80[®], foi aquecida a 70 °C em chapa aquecedora.

Em seguida, a fase aquosa foi vertida lentamente sobre a fase oleosa. Por fim, as emulsões seguiram para homogeneização em Ultra Turrax[®] T5 Basic IKA a 22000 rpm por 3 min. A Tabela 3 apresenta a composição das quatro emulsões produzidas.

Tabela 3. Composição das emulsões (g/100 mL).

Formulação	Óleo de Baru	Goma Arábica	Maltodextrina	Torta (TPD)	Tween 80 [®]	Span 80 [®]
GA	5,00 g	25,00 g	-	-	0,6 g	0,4 g
GA/MD	5,00 g	18,75 g	6,25 g	-	0,6 g	0,4 g
MD/GA	5,00 g	6,25 g	18,75 g	-	0,6 g	0,4 g
GA/MD/TPD	5,00 g	12,00 g	12,00 g	1,00 g	0,6 g	0,4 g

Formulação: GA = goma arábica (100%), GA/MD = goma arábica (75%) e maltodextrina (25%), MD/GA = maltodextrina (75%) e goma arábica (25%), GA/MD/TPD = goma arábica (48%), maltodextrina (48%) e Torta Parcialmente Desengordurada (4%).

4.2.6. Caracterização das Emulsões

Em geral, as características das emulsões, principalmente à estabilidade do sistema com o passar do tempo, refletem diretamente na eficiência de encapsulação do material ativo. Dessa forma, o presente trabalho, avaliou a estabilidade das emulsões produzidas com base nos seguintes parâmetros: Índice de Cremação, Potencial Zeta, turbidimetria dinâmica e tamanho e diâmetro médio das gotas da emulsão.

4.2.6.1. Estabilidade em Proveta (Índice de Cremeação)

Após o preparo das emulsões, alíquotas de 25 mL de cada emulsão foram transferidas para provetas graduadas de 50 mL, as quais foram vedadas e armazenadas em temperatura ambiente (25 °C). A altura da fase superior foi observada e medida nos tempos de 0, 1 e 24 h após o preparo das emulsões. Por fim, a estabilidade foi analisada através do Índice de Cremeação (IC) descrito na Equação 3. A análise foi realizada em triplicata. (MCCLEMENTS, 2007).

$$IC (\%) = \frac{H}{H_0} \times 100 \quad (3)$$

Onde,

H = altura da fase superior (cremeada) após 24 h

H₀ = altura da emulsão em t = 0 h

4.2.6.2. Potencial Zeta

O Potencial Zeta foi determinado através da medição da movimentação eletroforética dos componentes da dispersão em um campo elétrico, utilizando equipamento Zetasizer® Nano-ZS, Malvern Instruments (Reino Unido). Logo após o preparo, as emulsões foram diluídas em água deionizada, em uma concentração de 2% (v/v) e prosseguiu-se com as leituras no equipamento. A análise foi realizada em temperatura ambiente (25 °C) e em triplicata (SILVA; VIEIRA; HUBINGER, 2014).

4.2.6.3. Turbidimetria Dinâmica

A análise de turbidimetria dinâmica foi realizada com auxílio do equipamento Turbiscan® Lab Expert Formulation (L'Union, França), que mede diretamente a turbidez/opacidade da emulsão através do retroespalhamento de luz. Logo após o preparo das emulsões, amostras de cada emulsão foram transferidas para tubos próprios do equipamento. Foram realizadas leituras a cada 15 min, com duração de 1 h para cada formulação. Foram gerados gráficos de retroespalhamento *versus* altura da célula que continha as emulsões.

4.2.6.4. Tamanho e Distribuição do Tamanho das Gotas

A distribuição de tamanho das gotas das quatro emulsões recém preparadas foi avaliada através de equipamento de difração a laser Mastersizer® 2000 Malvern Instruments (Reino Unido). Considerando que as gotas de óleo são esféricas e a distribuição de tamanho é unimodal, o diâmetro de médio de Sauter ($D_{3,2}$), o qual baseia-se na relação volume-superfície, foi calculado conforme a Equação 4. A análise foi realizada em triplicata.

$$D_{3,2} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^n n_i d_i^2} \quad (4)$$

Onde,

d_i = diâmetro das gotas

n_i = número de gotas

4.2.7. Produção das Micropartículas

Para produção das micropartículas contendo o óleo de amêndoa de baru encapsulado, foi utilizando um Mini Spray Dryer Büchi B-290®, disponível na Divisão de Química de Produtos Naturais (Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas - CPQBA). O equipamento continha bico atomizador duplo fluido de 0,5 mm de diâmetro e foi operado conforme as seguintes condições de processo: vazão do ar de secagem (*aspirator*) de 35 m³/h, pressão do ar comprimido de 0,75 bar, vazão de ar para atomização de 600 L/h, vazão de alimentação de 5 mL/min e temperatura de secagem fixada em 170 °C. A temperatura de saída variou entre 109 °C e 112 °C.

4.2.8. Caracterização das Micropartículas

Após a produção das micropartículas, estas foram rapidamente recolhidas do equipamento, pesadas e armazenadas em *pouches* laminados opacos. A caracterização se deu com base nos seguintes parâmetros: eficiência de encapsulação, atividade de água, umidade, molhabilidade, higroscopicidade, diâmetro

médio, densidades e porosidade, estabilidade oxidativa, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e morfologia.

4.2.8.1. *Eficiência de Encapsulação e Carreamento de Óleo*

A eficiência de encapsulação foi determinada com base na relação entre a quantidade de óleo presente no interior das partículas e a quantidade de óleo inicialmente adicionada à emulsão (óleo teórico). Para a determinação do óleo interior às partículas foi necessária a quantificação de dois parâmetros: óleo superficial e óleo total.

A determinação de óleo superficial, ou seja, óleo retido na superfície das partículas foi realizada através da metodologia descrita por Bae & Lee (2008), com adaptações, em que 30 mL de n-hexano foram misturados a 3 g de partículas um tubo Falcon e agitado em vórtex por 5 min, a temperatura ambiente (25 °C).

Em seguida, a mistura foi filtrada a vácuo, utilizando papel filtro e algodão, previamente pesados e o pó coletado foi lavado duas vezes com 10 mL de n-hexano. Por fim, o sistema (papel filtro, algodão e pó) ainda úmido foi levado à estufa até evaporação total do resíduo do solvente. A quantidade de óleo retido na superfície da partícula foi medida pela diferença de massa de pó inicial e de pó final (lavado com n-hexano).

Para a determinação do óleo total, ou seja, óleo exterior e interior às micropartículas, foi utilizada metodologia de Silva (2018), com modificações, a qual 3 g de pó foram misturados em 25 mL de água destilada, em um Becker, a 60 °C e agitados por 10 min, em agitador magnético. Em seguida, a mistura foi acrescida de 120 mL de n-hexano:isopropanol (3:1, v/v) e agitada novamente por mais 15 min para promover o rompimento das micropartículas. Por fim, observou-se a separação de fases e o sobrenadante orgânico, composto de óleo de baru e solvente, foi recolhido. Este foi rotaevaporado, a 45 °C, até completa evaporação do solvente.

Os procedimentos de determinação de óleo superficial e óleo total foram repetidos por três vezes e, sabendo a quantidade de óleo presentes nas partículas, a eficiência de encapsulação foi calculada de acordo com a Equação 5.

$$EE = \frac{(\text{Óleo total} - \text{Óleo superficial})}{(\text{Óleo teórico})} \times 100 \quad (5)$$

O carregamento de óleo (CO) pelas micropartículas, o qual relaciona a quantidade de óleo total e de óleo inicialmente adicionado a emulsão (óleo teórico) foi calculada de acordo com a Equação 6 (SILVA, 2018).

$$CO (\%) = \left(\frac{\text{Óleo total}}{\text{Óleo teórico}} \right) \times 100 \quad (6)$$

4.2.8.2. Atividade de Água e Umidade

A análise de atividade de água foi realizada de acordo com a metodologia de Rocha *et al.* (2009), a qual utiliza um higrômetro digital Aqualab®, com leitura direta, a 25 °C. Para determinação da umidade dos pós, 1,5 g de amostra foram levados à estufa para secagem a 105 °C até peso constante, como descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). Ambas as análises foram realizadas em triplicata.

4.2.8.3. Molhabilidade e Higroscopicidade

Para realização de ensaios de molhabilidade, 1 g de pó de cada formulação foi polvilhado, sem agitação, sob a superfície de 100 mL de água destilada, a 25 °C. A partir desse momento, o tempo necessário para que todas as partículas submergissem foi cronometrado e expresso em minutos (FUCHS *et al.*, 2006). Esse ensaio foi realizado três vezes.

Imediatamente após a produção das micropartículas, 1 g de cada formulação foi recolhido e transferido para placas de Petri para realização da análise de higroscopicidade. Estes foram levados à câmara climática por 7 dias, sob temperatura e umidade relativa controladas, 25 °C e 75%, respectivamente. Passado esse tempo, os pós foram retirados da câmara e pesados novamente. Por fim, foram levados à estufa a 60 °C até peso constante. A higroscopicidade dos pós foi calculada

pela diferença de massa de pó inicial e final. A análise foi realizada em triplicata e os resultados foram expressos em base seca (CAI & CORKE, 2000).

4.2.8.4. *Tamanho e Distribuição do Tamanho das Partículas*

O diâmetro médio e a distribuição de tamanho das partículas foram determinados através de equipamento analisador de distribuição de tamanho de partículas Partica LA-950-V2 Horiba Instruments (Kyoto, Japão), com sistema de difração a *laser*. Essa análise foi baseada no diâmetro médio de brouckere ($D_{4,3}$) de acordo com a Equação 7. A polidispersidade da distribuição foi medida através do *span*, conforme a Equação 8. As amostras foram analisadas em triplicata.

$$D_{4,3} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i D_i^4}{\sum_{i=1}^n n_i D_i^3} \quad (7)$$

$$\text{Span} = \frac{D_{0,9} - D_{0,1}}{D_{0,5}} \quad (8)$$

Onde,

n_i = número de partículas com diâmetro D_i

$D_{0,1}$, $D_{0,5}$ e $D_{0,9}$ = diâmetro da distribuição acumulada de 10%, 50% e 90% do total de partículas, respectivamente.

4.2.8.5. *Densidades e Porosidade das Partículas*

A densidade aparente das partículas foi medida através do volume ocupado por 2 g de amostra de pó em uma proveta graduada de 25 mL (GOULA & ADAMOPOULOS, 2004). Para densidade compactada, a mesma massa de micropartículas foi acomodada de forma a ocupar o volume da proveta sem deixar espaços aparentes. Isso foi conseguido após bater a proveta sob superfície plana por 50 vezes de uma altura de 10 cm (CARNEIRO *et al.*, 2013). As densidades aparentes e compactadas foram calculadas utilizando a Equação 9.

A determinação da densidade real ou absoluta das partículas foi realizada através de picnômetro de gás hélio automático AccuPyc® 1330 V2.02 2399 a 25 °C. A porosidade das amostras foi calculada de acordo com a Equação 10. Todas as análises foram realizadas em triplicata (CARNEIRO, 2011).

$$d = \frac{m}{v} \quad (9)$$

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho A}{\rho R}\right) \times 100 \quad (10)$$

Onde,

d = densidade aparente ou compactada

m = massa de micropartículas utilizada

v = volume ocupado pelas partículas

ε = porosidade

ρA = densidade aparente

ρR = densidade real.

4.2.8.6. *Morfologia das Partículas*

As amostras de pós foram fixadas com fita carbono dupla-face, em porta amostras metálicos e, em seguida, sofreram metalização, durante 150 seg., com fina camada de ouro em *sputter* BAL-TEC® Balzers SCD050. Após esse processo, as amostras foram observadas em Microscópio Eletrônico de Varredura JEO JSM-5800LV, que operou sob tensão de 10 kV e corrente de 60 pA.

4.2.8.7. *Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)*

O óleo de amêndoa de baru, a goma arábica, a TPD e a maltodextrina, assim como a formulação GA/MD/TPD foram analisados quanto aos seus grupos químicos em espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (Jasco® FT/IR-6100). Os resultados foram expressos graficamente em transmitância (%) *versus* número de onda (cm^{-1}) e foram realizadas 100 varreduras de número de onda variando entre 550 e 4000 cm^{-1} , correspondente a região de infravermelho médio.

4.2.8.8. *Estabilidade Oxidativa*

A ocorrência do fenômeno de oxidação lipídica foi avaliada por dois métodos distintos, porém complementares – produção de peróxidos e detecção de hexanal. Para ensaios de estabilidade oxidativa por índice de peróxido, amostras de óleo de baru livre e de cada formulação de partículas foram colocadas em frascos de

vidro transparentes e armazenadas em estufa, a 60 °C durante quatro semanas. O óleo de baru livre foi utilizado como controle.

Para a detecção de hexanal, utilizou-se de cromatografia gasosa por *headspace* (espaço confinado). Os frascos contendo as amostras foram fechados hermeticamente a fim de aprisionar os compostos voláteis produzidos e, também, foram armazenados a 60 °C durante quatro semanas. A temperatura de 60 °C teve como objetivo acelerar o processo de oxidação do óleo e das micropartículas (CARNEIRO, 2011).

4.2.8.8.1. Produção de Peróxidos

A extração do óleo das micropartículas para avaliação da produção de peróxidos foi baseada na mesma metodologia utilizada para recuperação e quantificação do óleo total presente no tópico 4.2.8.1. Após a recuperação do óleo, procedeu-se com análise do índice de peróxidos descrita no tópico 4.2.3.3. Esse procedimento foi realizado em triplicata.

4.2.8.8.2. Detecção de Hexanal

Para este ensaio foi utilizada a técnica de Cromatografia Gasosa em Espaço Confinado (*Headspace*), de modo a verificar o possível aparecimento de hexanal, oriundo da oxidação lipídica do óleo de amêndoa de baru e das micropartículas. Amostras de 1 mL de gás presente no espaço confinado nos frascos contendo o óleo e as partículas foram retiradas com auxílio de uma seringa *gastight* e injetadas em um cromatógrafo gasoso Agilent® modelo HP6890 equipado com detector seletivo de massas Agilent® modelo HP 5975 e coluna capilar HP-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm).

Os cromatogramas foram interpretados com auxílio do *software* GC/MSD e da biblioteca NIST-11. O equipamento operou com as seguintes condições: modo *split* 1:40, temperaturas de 220 °C para injetor e 250 °C para detector e temperatura inicial da coluna de 35 °C, taxa de aquecimento de 3 °C/min até 150 °C (2 min); o gás hélio foi utilizado como arraste na vazão de 1 mL/min. Essa análise foi realizada ao final da primeira e da quarta (última) semana de armazenamento.

4.2.9. Análise Estatística

Os resultados dos ensaios de caracterização do óleo de amêndoa de baru, das emulsões e das micropartículas formadas foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e ao teste de diferença de médias (Teste de Tukey), utilizando o *software* Minitab® com $p < 0,05$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Rendimento e Eficiência de Extração do Óleo das Amêndoas

De acordo com dados encontrados em literatura, é possível extrair, no máximo, 400 gramas de lipídeos para cada quilograma de amêndoa de baru utilizado (TAKEMOTO, 2001). Entretanto, no presente estudo, extraiu-se 160 gramas de óleo ao prensar dois quilogramas de amêndoas previamente trituradas. Isso corresponde a 8% de rendimento e 20% de eficiência de extração. Esses valores estão abaixo dos reportados por Marques (2014) ao utilizar a mesma metodologia de extração. Segundo essa autora, o processo de torra prévia das amêndoas promove redução de umidade e mudança na configuração dos componentes químicos, dificultando a retirada do óleo por prensagem a frio.

Além disso, no presente estudo, a prensa utilizada operou somente com 1/3 da capacidade máxima permitida, por se tratar de um equipamento antigo e de funcionamento reduzido. Entretanto, apesar dos valores de rendimento e eficiência de extração estarem abaixo do esperado, a prensagem a frio é considerada uma técnica ecológica e sem toxicidade quando comparada ao uso de solventes orgânicos para extração de óleo.

5.2. Caracterização Físico-Química do Óleo da Amêndoa de Baru

5.2.1. Teor de Umidade

O teor de umidade do óleo é um dos parâmetros relacionados à sua qualidade. A presença de água influencia diretamente no estado conservativo do óleo, podendo ocasionar rancidez hidrolítica (ROJAS, 2018).

O valor de umidade obtido para o óleo das amêndoas de baru foi de, aproximadamente, 0,072% mostrando-se bem abaixo do encontrado por Rojas (2018), de 0,33%, ao utilizar amêndoas frescas para extração do óleo. Lima (2012), encontrou teores de umidade no óleo proveniente de amêndoas torradas entre 0,051 e 0,106%. Possivelmente, menores valores de umidade no óleo são resultantes das altas temperaturas utilizadas no processo de torra das amêndoas, a qual promove a evaporação da água presente.

5.2.2. Acidez

A acidez é uma das características físico-químicas que reflete a qualidade de óleos e gorduras em geral, tanto no momento da obtenção e processamento, quanto durante o armazenamento. O grau de acidez de óleos vegetais é diretamente proporcional a decomposição dos triglicerídeos em ácidos graxos livres, que pode ser desencadeada e/ou acentuada pela presença de luz, oxigênio e altas temperaturas (ROJAS, 2018).

Para o óleo de amêndoa de baru analisado neste estudo, os valores médios de acidez expressos em ácido oleico e de acidez total foram de 0,14 g/100 g e 0,29 mg KOH/g, respectivamente. A legislação referente as características mínimas de qualidade, a que devem obedecer óleos, gorduras e cremes vegetais (RDC nº 270/2005) estabelece acidez total inferior a 4,0 mg KOH/g para óleos prensados a frio e não refinados. Em comparação aos valores de acidez, expressos em ácido oleico, encontrados por Lima (2012) (0,42 a 1,19 g/100 g) e Marques (2014) (0,44 a 0,76 g/100 g), o óleo de amêndoa de baru aqui estudado, apresentou valor médio inferior. Alguns autores destacam que o armazenamento inadequado das amêndoas pode contribuir para o aumento da acidez do óleo.

Além disso, McClements (2010) cita que, em geral, óleos recém extraídos oriundos de matrizes previamente bem armazenadas, apresentam menor concentração de ácidos graxos livres, uma vez que lipases ainda não tiveram tempo suficiente para hidrolisar os triglicerídeos presentes na matriz celular rompida durante a prensagem (LIMA, 2012).

5.2.3. Índice de Peróxidos

O índice de peróxido de óleos vegetais está diretamente relacionado com a qualidade. Elevados valores de peróxidos indicam que, de alguma forma, o óleo foi exposto a condições favoráveis a ocorrência de reações oxidativas, seja durante a estocagem das amêndoas, seja durante a etapa de obtenção e armazenamento do óleo.

O valor médio do índice de peróxidos encontrado no óleo de amêndoa de baru deste estudo foi de 5,42 meq de peróxido/kg de óleo, bem inferior ao que estipula

a RDC Nº 270 (ANVISA, 2005) de, no máximo, 15 meq/kg, indicando boa qualidade do óleo.

A presença de compostos antioxidantes, como o alfa-tocoferol presente no óleo de amêndoa de baru (5 mg/100 g), pode ter contribuído para estabilidade oxidativa deste (CORRÊA *et al.*, 2000; CARAZZA & ÁVILA, 2010; FARIA, 2014). Além disso, o índice de peróxidos foi determinado logo após a extração do óleo das amêndoas, como forma de descartar estágios avançados de oxidação que poderiam ocorrer, caso o óleo fosse armazenado antes da realização da análise. Guimarães & Kobori (2016) e Maranhão (2018), ao caracterizarem óleo de amêndoa de baru proveniente de amêndoas torradas, encontraram valores médios de peróxido de 6,50 e 6,45 meq/kg, respectivamente.

5.3. Identificação e Quantificação de Ácidos Graxos do Óleo da Amêndoa de Baru Extraído por Prensagem a Frio

A Tabela 4 apresenta a composição dos ácidos graxos identificados no óleo de amêndoa de baru aqui estudado.

Tabela 4. Composição dos ácidos graxos presentes no óleo de amêndoa de baru.

Ácido Graxo	Porcentagem
Ácido Palmítico (C16:0)	6,52
Ácido Esteárico (C18:0)	5,42
Ácido Araquídico (C20:0)	1,63
Ácido Behênico (C22:0)	5,23
Ácido Lignocérico (C24:0)	6,26
Ácido Oleico (C18:1)	47,29
Ácido Linoleico (C18:2)	21,42
Ácido Linolênico (C18:3)	3,60
Ácido Gadoleico (C20:1)	2,63

De acordo com dados apresentados na Tabela 4, dos ácidos graxos insaturados presentes no óleo de amêndoa de baru, o ácido oleico e o ácido linoleico (ômega 9 e 6, respectivamente) estão em maiores concentrações, seguidos do ácido

linolênico, (ômega 3) e ácido gadoleico. Todos são considerados importantes do ponto de vista nutricional devido aos inúmeros efeitos benéficos que exercem na saúde (ANDRADE & CARMO, 2006). Dentre os ácidos graxos saturados identificados, o ácido palmítico apresentou-se em maior quantidade no óleo, seguido do ácido esteárico.

Em seu estudo com óleo de amêndoa de baru, Rojas (2018) encontrou quantidades de 42,42% e 0,30% de ácido oleico e ácido linoleico, respectivamente. Outro estudo com o mesmo óleo, Marques (2014) obteve valores médios de ácido oleico e linoleico de 51,07% e 25,05%, respectivamente.

Pelo que se nota, a composição dos ácidos graxos pode variar para uma mesma matriz. Isso pode estar associado a diversos fatores, tais como: safra, condições climáticas, localização geográfica, características do solo e, em alguns casos, o processo de torra das amêndoas também pode influenciar, uma vez que as elevadas temperaturas empregadas podem promover a oxidação/decomposição de alguns ácidos graxos, principalmente insaturados (CARDOSO, 2019; MARQUES, 2014).

Em comparação a outros óleos vegetais mais conhecidos, como o óleo da semente de maracujá, chia e linhaça, o óleo de amêndoa de baru aqui analisado apresentou, em média, maiores quantidades de ácido oleico e linoleico (CARDOSO, 2019; CARNEIRO, 2011; DELFINI, 2016).

5.4. Caracterização das Emulsões

5.4.1. Estabilidade das Emulsões

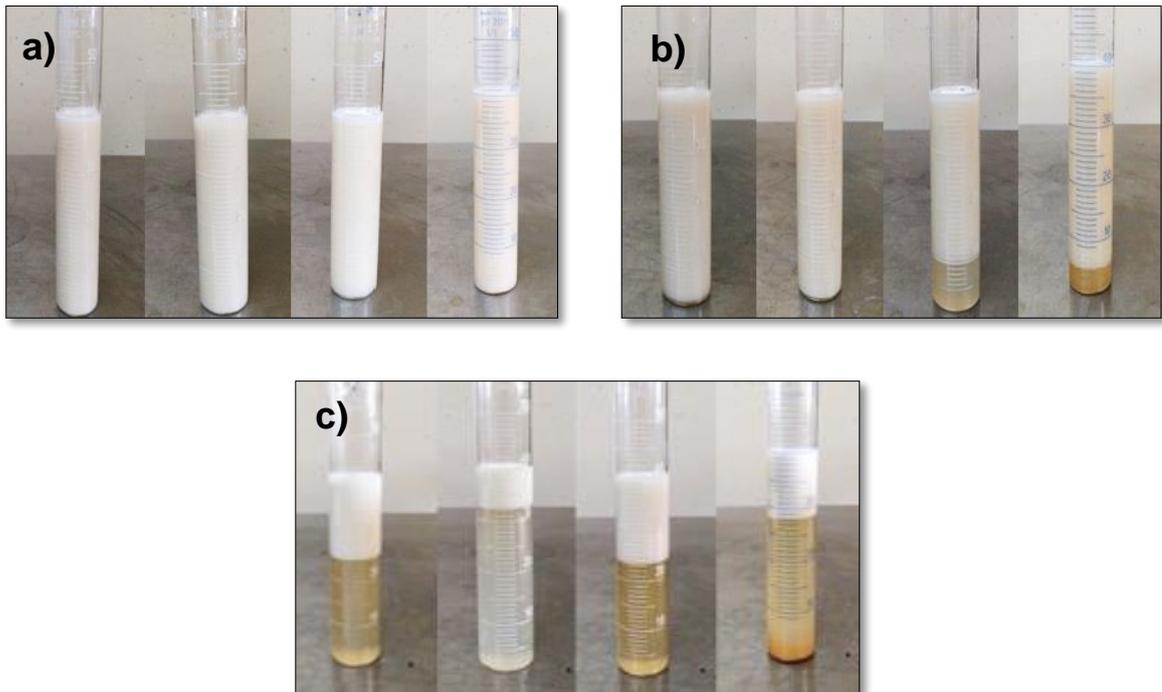
Um dos fatores mais importantes a ser observado após o preparo de uma emulsão é a sua estabilidade com o passar do tempo, uma vez que esse parâmetro tem influência direta na eficiência do processo de encapsulação.

5.4.1.1. Estabilidade em Proveta (Índice de Cremação)

Após serem produzidas, todas as emulsões contendo óleo de amêndoa de baru permaneceram em repouso e em temperatura ambiente (25 °C). A Figura 7 ilustra o aspecto das emulsões imediatamente após o preparo (tempo 0 h), após 1 h, tempo

considerado suficiente para atomizar todo o volume de emulsão produzido, e após 24 h, tempo requerido para calcular o Índice de Cremação.

Figura 7. Aspecto das emulsões contendo óleo de amêndoa de baru **a)** imediatamente após o preparo (0 h), **b)** 1 h após o preparo e **c)** 24 h após o preparo.



Legenda: Da esquerda para direita, 1º tubo: GA = goma arábica (100%), 2º tubo: GA/MD = goma arábica (75%) e maltodextrina (25%), 3º tubo: MD/GA = maltodextrina (75%) e goma arábica (25%), 4º tubo: GA/MD/TPD = goma arábica (48%), maltodextrina (48%) e Torta Parcialmente Desengordurada (4%).

Observando o aspecto das emulsões, foi possível notar que todas apresentaram-se visualmente estáveis logo após o preparo, sem ocorrência de separação de fases. Passada 1 h do preparo, as emulsões MD/GA e GA/MD/TPD apresentaram ligeira desestabilização representada pela separação de fases, observada na Figura 7b.

No caso da emulsão MD/GA, a redução de quantidade considerável de goma arábica com proporcional aumento da concentração de maltodextrina pode ter prejudicado a estabilidade dessa formulação, uma vez que a maltodextrina não é capaz de adsorver-se na interface água-óleo, de modo a impedir a coalescência das gotas. Esse mesmo comportamento foi observado por Carneiro *et al.* (2011) ao

estudarem diferentes combinações de materiais de parede para encapsular óleo de linhaça. Os autores relataram que as formulações que continham maiores concentrações de maltodextrina em relação a goma arábica (75/25) apresentaram separação de fases com o passar do tempo.

A separação de fases observada na emulsão GA/MD/TPD, após 1 h do preparo, possivelmente está associada a presença da torta na composição. Por se tratar de um material complexo, a torta apresenta constituintes com diferentes solubilidades ou até mesmo insolúveis em água (fibras insolúveis, por exemplo), os quais podem ter contribuído para a desestabilização da emulsão com o passar do tempo.

Ao microencapsular o óleo de semente de maracujá, Delfini (2016) relatou desestabilização cinética em todas as emulsões contendo maltodextrina combinada a outros materiais de parede e homogeneizadas em rotor estator, corroborando com o observado no presente estudo. Ainda segundo o autor, o método de homogeneização também pode influenciar na estabilidade da emulsão, devido ao tamanho das gotas formadas. Ele observou que as emulsões homogeneizadas em rotor estator apresentaram gotas com diâmetros médios maiores que aquelas homogeneizadas em ultrassom.

Alguns trabalhos reportam que emulsões com gotas de tamanho menor são relativamente mais estáveis, por conferirem maior viscosidade ao sistema, como resultado da elevada taxa de cisalhamento ocorrida durante a homogeneização. Em suma, nas emulsões mais viscosas, menor é a tendência de ocorrer floculação e, conseqüentemente, coalescência das gotas, desestabilizando a emulsão (ALMEIDA, 2012). Diante disso, é possível inferir que, tanto a natureza dos materiais que compõem a formulação, quanto o método de preparo da emulsão tem efeito sob sua estabilidade.

Avançando na avaliação da estabilidade e comportamento das emulsões, o Índice de Cremação foi calculado através da medição da camada de creme formada na superfície, após 24 h do preparo, em relação à altura inicial da emulsão. Os resultados obtidos encontram-se dispostos na Tabela 5 e o aspecto das emulsões após 24 h pode ser visto na Figura 7c.

Tabela 5. Índices de Cremeação médios e desvios-padrão das quatro emulsões após 24 h do preparo.

Emulsões	Índice de Cremeação (IC)
GA	37,30 ^b ± 0,721
GA/MD	18,83 ^d ± 0,709
MD/GA	41,13 ^a ± 0,702
GA/MD/TPD	29,63 ^c ± 0,709

*Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as amostras pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Emulsões: GA = goma arábica (100%), GA/MD = goma arábica (75%), maltodextrina (25%); MD/GA = maltodextrina (75%) e goma arábica (25%), GA/MD/TPD = goma arábica (48%), maltodextrina (48%) e Torta Parcialmente Desengordurada (4%).

Após analisar os valores médios, observou-se que a emulsão com maior quantidade de maltodextrina (MD/GA) apresentou maior camada de creme na superfície, indicando maior desestabilização após 24 h do preparo. A emulsão contendo TPD merece destaque pelo menor índice de cremeação quando comparada à formulação padrão (GA). Apesar da presença dos materiais insolúveis na TPD, fato discutido como possível responsável pela instabilidade dessa emulsão após a 1 h do preparo, a presença de proteínas com boas propriedades emulsificantes (formação de filme e adsorção na interface óleo/água) – legumina e/ou vicilina, pode ter contribuído para estabilidade da emulsão com o passar do tempo (DICKINSON, 2001; ENCINA *et al.*, 2016).

A emulsão GA/MD destacou-se pelo menor valor médio de IC após 24 h do preparo, refletindo maior estabilidade em relação as outras formulações. Silva, Vieira e Hubinger (2014) ao combinarem diferentes materiais de parede para encapsular óleo de café verde, observaram que as formulações com 25% de maltodextrina e 75% de goma arábica, homogeneizadas em Ultra-Turrax, apresentaram boa estabilidade. Isso desperta a hipótese que, a adição de pequenas quantidades de maltodextrina associada a maior quantidade de goma arábica, pode contribuir para formação de emulsões mais estáveis. Além disso, pensando na produção de emulsões em grande escala, a substituição de um material de custo elevado, como é o caso da goma

arábica, por outro de custo bem inferior, sem prejudicar tanto a estabilidade da emulsão, possibilitaria uma economia no processo.

5.4.1.2. Potencial Zeta

Durante a formação de emulsões alimentícias, alguns materiais têm a capacidade de se adsorverem na superfície das gotas conferindo carga elétrica. Como exemplo, podemos destacar as proteínas, alguns polissacarídeos e surfactantes iônicos. Uma vez carregadas e dependendo das cargas das gotículas, estas terão menor tendência a coalescer devido a repulsão eletrostática gerada pelas cargas. Além disso, os constituintes da emulsão como um todo, incluindo materiais insolúveis e o tamanho das gotas influenciam na estabilidade do sistema (DICKINSON, 1992; MCCLEMENTS, 2007; ALMEIDA, 2012).

Todos esses fatores são relevantes durante a medição e determinação do Potencial Zeta de uma emulsão. Khoshnevisan & Barkhi, (2015) e Consoli *et al.*, (2017), afirmam que emulsões com cargas superiores a ± 30 mV, tendem a ser mais estáveis, devido a maior repulsão eletrostática entre as gotas de óleo, evitando agregação e coalescência. A Tabela 6 apresenta os valores médios do Potencial Zeta das quatro emulsões analisadas.

Tabela 6. Valores médios e desvios-padrão do Potencial Zeta (mV) das emulsões recém preparadas.

Emulsões	Potencial Zeta (mV)
GA	- 13,36 ^b \pm 0,025
GA/MD	- 28,87 ^a \pm 0,026
MD/GA	- 7,14 ^c \pm 0,052
GA/MD/TPD	- 26,76 ^a \pm 0,052

*Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as amostras pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Emulsões: GA = goma arábica (100%), GA/MD = goma arábica (75%), maltodextrina (25%); MD/GA = maltodextrina (75%) e goma arábica (25%), GA/MD/TPD = goma arábica (48%), maltodextrina (48%) e Torta Parcialmente Desengordurada (4%).

Os valores médios dos Potenciais Zeta das quatro emulsões, apresentaram-se abaixo de - 30 mV, em especial o da formulação MD/GA, a qual

apresenta 75% de maltodextrina em sua composição. Delfini (2016), ao medir o Potencial Zeta da maltodextrina isoladamente, obteve valor de - 5,5 mV. Isso condiz com o menor valor de Potencial Zeta da formulação MD/GA no presente trabalho, resultado da baixa contribuição tecnológica da maltodextrina para produção de emulsões estáveis, quando utilizada em concentrações elevadas.

A emulsão GA/MD apresentou maior valor médio de Potencial Zeta, - 28,87 mV. A presença de pequenas concentrações de maltodextrina em combinação com goma arábica pode ter contribuído para o aumento do Potencial. Silva, Vieira e Hubinger (2014) encontraram valor médio de Potencial Zeta para emulsões contendo goma arábica e maltodextrina (75/25, respectivamente) de - 26,0 mV.

Na formulação GA/MD/TPD, a presença da torta, mesmo em concentração de 1% (m/v) na emulsão, pode ter contribuído para o aumento do Potencial Zeta, em comparação com a da formulação padrão GA, possivelmente, pela adsorção das proteínas da torta na superfície das gotas (GOMES & KUROSAWA, 2020).

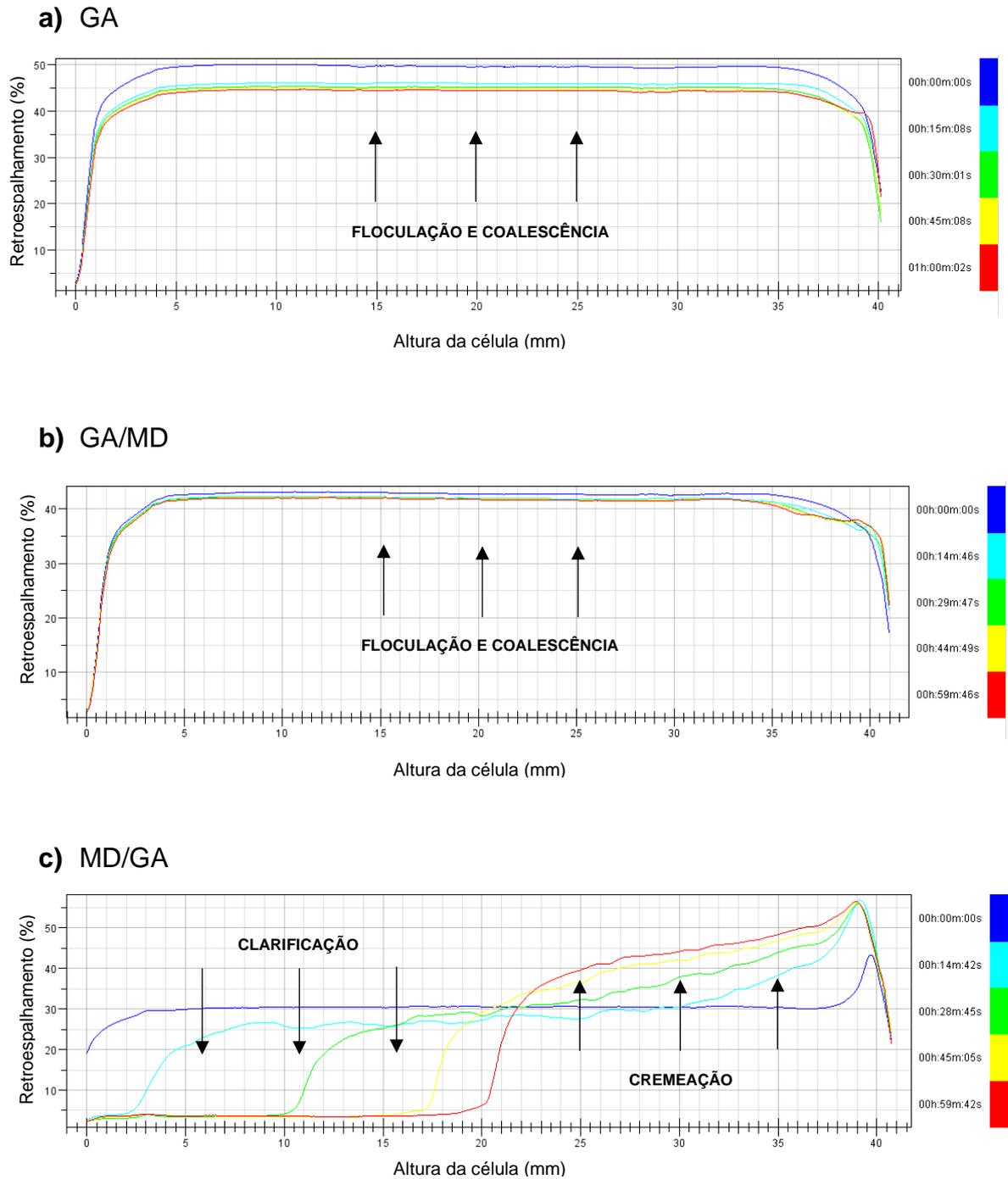
De acordo com Silva *et al.* (2018), valores negativos de Potencial Zeta, indicam que os materiais de parede, em especial, os polímeros, apresentam cargas residuais negativas, decorrentes de suas conformações moleculares. De acordo com Delfini (2016) o Potencial Zeta da goma arábica tem valor negativo (- 21,2 mV) e, provavelmente, os valores negativos de Potencial Zeta em todas as formulações apresentados na Tabela 6 são resultados da presença de goma arábica em todas elas.

5.4.1.3. Turbidimetria Dinâmica

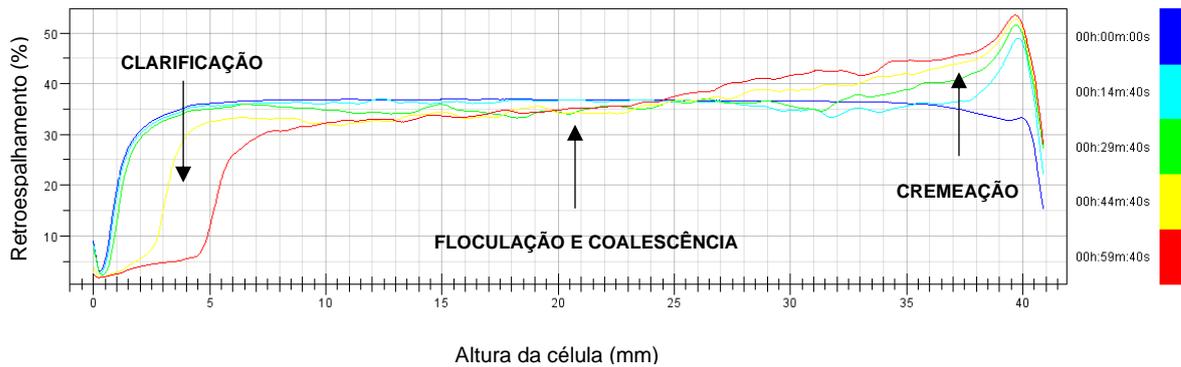
A medição da turbidez das emulsões foi realizada com o intuito de avaliar, mais profundamente, a estabilidade das emulsões durante uma hora, tempo mais que suficiente para atomizar todo o volume das emulsões produzidas. De fato, emulsões equilibradas são imprescindíveis para obtenção de partículas estáveis com maior capacidade de encapsular o ingrediente ativo (FRANCISCO, 2020).

Através do ensaio de turbidimetria, foi possível observar a existência de fenômenos de cremação, sedimentação, clarificação, floculação e coalescência das emulsões. A Figura 8 apresenta as curvas de retroespalhamento de luz em função da altura da célula contendo as emulsões nos tempos de 0, 15, 30, 45 e 60 min.

Figura 8. Curvas de retroespalhamento de luz em função da altura da célula nos tempos 0, 15, 30, 45 e 60 min para as emulsões **a) GA**, **b) GA/MD**, **c) MD/GA** e **d) GA/MD/TPD**.



d) GA/MD/TPD



Formulações: a) GA= goma arábica (100%), b) GA/MD = goma arábica (75%) e maltodextrina (25%), c) MD/GA = maltodextrina (75%) e goma arábica (25%) e d) GA/MD/TPD = goma arábica (48%), maltodextrina (48%) e Torta Parcialmente Desengordurada (4%).

Após a interpretação dos gráficos apresentados na Figura 8, foi possível notar que, na emulsão padrão (GA), houve redução do retroespalhamento da luz nos 15 minutos iniciais. Com isso, é possível inferir que ocorreram fenômenos de floculação e coalescência das gotas em toda a emulsão, podendo ser resultado de uma possível reconfiguração do sistema, uma vez que as emulsões foram analisadas logo após o preparo, ainda aquecidas.

No gráfico referente a emulsão GA/MD (b) em que a maltodextrina está presente em concentração de 25%, é possível observar que as mudanças no retroespalhamento da luz nessa emulsão, durante o tempo da análise, foram mínimas. Apesar de também ocorrerem fenômenos de floculação e coalescência das gotas nessa formulação, ela foi considerada a mais estável, dentre todas as emulsões analisadas. Isso leva a crer que, a utilização de goma arábica juntamente com maltodextrina em concentrações de 75 e 25%, respectivamente, pode melhorar a estabilidade da emulsão quando comparada a emulsões formuladas com 100% de goma arábica.

Como observado no gráfico (c), a emulsão que contém, majoritariamente, maltodextrina como material encapsulante (MD/GA) apresentou aumento no retroespalhamento de luz na parte superior da célula, devido a maior turbidez nessa região e redução na parte inferior, indicado pela clarificação da região. Esse comportamento reflete a desestabilização da emulsão por cremação, resultado da

prévia coalescência das gotas de óleo. Carneiro (2011), ao avaliar a estabilidade da emulsão contendo óleo de linhaça, maltodextrina e goma arábica, também verificou que o aumento gradual de maltodextrina em relação aos outros materiais, ocasionou uma ligeira separação de fases da emulsão.

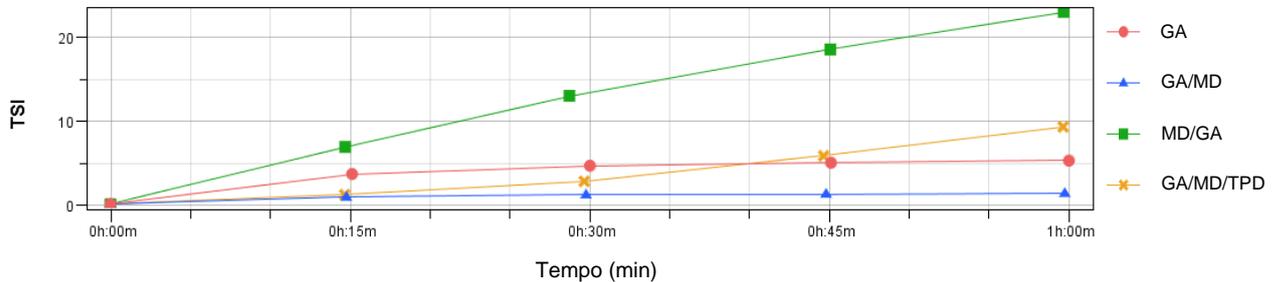
A emulsão que contém 1% (m/v) de TPD, também apresentou instabilidade em decorrência dos fenômenos de cremeação, clarificação, floculação e coalescência das gotas de óleo. Contudo, a presença de pequena concentração de torta, pode ter contribuído na estabilidade da emulsão quando comparamos os gráficos (d) e (c) da Figura 8. Possivelmente, esta condição reflete a adsorção das proteínas da torta na superfície das gotas do óleo. Apesar dessa emulsão conter materiais insolúveis em suspensão, provenientes da TPD, não foi observada desestabilização por assentamento até o final da análise.

Gomes & Kurozawa (2020), ao estudarem a estabilidade de emulsões contendo óleo de linhaça, maltodextrina e proteína de arroz, através da turbidimetria dinâmica, observaram comportamento semelhante ao das emulsões MD/GA e GA/MD/TPD do presente estudo - Figuras 8 (c) e (d), respectivamente. Os autores reportaram a ocorrência de desestabilização por cremeação após 10 min do início da análise.

Outro parâmetro que também reflete a estabilidade das emulsões baseada na turbidez, é o TSI – *Turbiscan Stability Index*. Ele é gerado pelo próprio equipamento Turbiscan® no decorrer da análise e fornece uma visão geral do comportamento de todas as emulsões ao longo do tempo, de forma que, quanto menor o seu valor, mais estável é a emulsão.

A Figura 9 traz o gráfico de TSI em função do tempo de leitura das quatro emulsões avaliadas e é possível observar que a emulsão GA/MD (▲) foi a mais estável após uma hora do preparo, seguida das formulações GA (●), GA/MD/TPD (✕) e MD/GA (■). Nos 30 minutos iniciais, a emulsão contendo TPD foi a segunda mais estável, destacando-se em relação a padrão.

Figura 9. TSI versus tempo de leitura das emulsões GA, GA/MD, MD/GA e GA/MD/TPD.



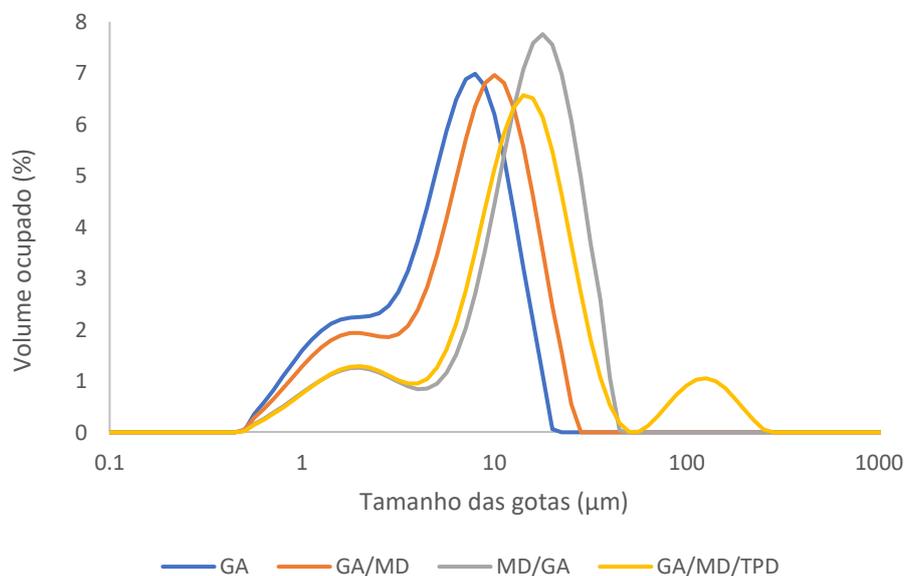
Formulações: GA = goma arábica (100%), GA/MD = goma arábica (75%) e maltodextrina (25%); MD/GA = maltodextrina (75%) e goma arábica (25%); GA/MD/TPD = goma arábica (48%), maltodextrina (48%) e Torta Parcialmente Desengordurada (4%).

5.4.2. Tamanho e Distribuição do Tamanho das Gotas

A Figura 10 apresenta o perfil da distribuição do tamanho das gotas das quatro emulsões produzidas em função do volume ocupado.

Particularmente, todas às emulsões configuraram distribuição de tamanho bi ou trimodal, considerando a ocorrência de duas “populações” de gotas nas emulsões GA, GA/MD e MD/GA e de três na emulsão GA/MD/TPD, respectivamente.

Figura 10. Perfil da distribuição do tamanho das gotas das emulsões GA, GA/MD, MD/GA e GA/MD/TPD em função do volume ocupado.



Formulações: GA = goma arábica (100%), GA/MD = goma arábica (75%) e maltodextrina (25%); MD/GA = maltodextrina (75%) e goma arábica (25%); GA/MD/TPD = goma arábica (48%), maltodextrina (48%) e Torta Parcialmente Desengordurada (4%).

Como observado na Figura 10, a emulsão padrão GA, apresentou gotas de menor diâmetro médio (3,18^c), com a maioria variando entre 3 e 20 μm . Esse resultado reflete a alta capacidade emulsificante da goma arábica. Jafari *et al.* (2008) afirmam que a estabilidade da emulsão é tanto melhor, quanto menor o tamanho das gotas. Além disso, gotas menores podem contribuir para maior eficiência de encapsulação e menor ocorrência de óleo na superfície das partículas (LIU *et al.*, 2001; SHIGA *et al.*, 2001; SOOTTITANTAWAT *et al.*, 2003; SOOTTITANTAWAT *et al.*, 2005).

Os diâmetros médios das gotas das emulsões GA/MD e MD/GA, foram 3,76^b e 5,85^a μm , respectivamente, indicando que a adição de maltodextrina associada a redução de goma arábica, promoveu aumento do tamanho das gotas. A provável explicação para esse comportamento reside na carência de poder emulsificante da maltodextrina somada a menor quantidade de material com superfície ativa capaz de revestir totalmente a gota de óleo (goma arábica). Böger, Georgetti e Kurozawa (2018), ao combinarem goma arábica e maltodextrina em proporções iguais para encapsular óleo de uva, obtiveram diâmetro médio de 5,80 μm .

A emulsão GA/MD/TPD, aparentemente, apresentou gotas com diâmetro médio de 5,96^a μm . Entretanto, existe a hipótese de que as partículas insolúveis presentes na TPD tenham interferido no valor de $D_{3,2}$ dessa formulação. Sugere-se que a terceira “população”, observada somente no perfil de distribuição de tamanho dessa emulsão, refere-se as partículas da torta.

Diante do exposto, constata-se que tanto o material de parede, quanto a sua concentração na emulsão, tem efeito sobre o tamanho e a distribuição do tamanho das gotas.

5.5. Produção das Micropartículas

As micropartículas de cada formulação foram produzidas em várias bateladas de 100 mL de emulsão e o tempo médio de atomização para esse volume foi de 60 minutos. Durante a secagem, as partículas se distribuíram por todo o equipamento e, ao final do processo, a maioria permaneceu aderida na parede da

câmara, outras na parede do ciclone e um volume pequeno encontrava-se contido no copo coletor. Apesar da aderência no equipamento, as partículas apresentaram fácil desprendimento e fluidez, possibilitando um rápido recolhimento, pesagem e armazenamento para realização das análises de caracterização. Todas as formulações apresentaram rendimento de pó coletado acima de 90%.

5.6. Caracterização das Micropartículas

5.6.1. Eficiência de Encapsulação e Retenção de Óleo

A eficiência de encapsulação está diretamente ligada a composição do material de parede, as características da emulsão e ao processo de atomização (GHARSALLAOUI *et al.*, 2007; JAFARI *et al.*, 2008). Neste estudo, a eficiência de encapsulação foi calculada considerando que, por se tratar de uma substância de fácil aderência em superfícies e de difícil remoção, certa quantidade de óleo tenha ficado aderida ao Becker o qual continha a emulsão e ao equipamento (*Spray Dryer*). A ocorrência de perdas de material em qualquer processo produtivo é comum e não devem ser desconsideradas.

Dessa forma, para realização dos cálculos de eficiência de processo, duas nomenclaturas foram utilizadas para referir-se à quantidade de óleo inicialmente adicionada a emulsão (*óleo teórico*) e à quantidade de óleo recuperado das microcápsulas (*óleo total*). O *óleo total* engloba tanto o óleo presente no interior da partícula, quanto o que está na superfície dela. Como é possível observar na Tabela 7, a porcentagem de *óleo total* recuperado em todas as formulações foi menor que a porcentagem do *óleo teórico* (15,38%), corroborando com a hipótese da ocorrência de perdas de óleo durante o processo.

Tabela 7. Valores médios e desvios-padrão de eficiência de encapsulação, óleo superficial, óleo total e carreamento de óleo para as diferentes formulações.

Formulação	Óleo Superficial (%)	Óleo Total (%)	Carreamento de Óleo (%)	Eficiência de Encapsulação (%)
GA	3,56 ^b ± 0,071	13,18 ^c ± 0,030	85,69 ^d ± 0,001	62,57 ^b ± 0,006
GA/MD	2,29 ^d ± 0,068	14,09 ^a ± 0,035	91,59 ^a ± 0,002	76,72 ^a ± 0,002
MD/GA	4,07 ^a ± 0,046	12,91 ^d ± 0,064	83,91 ^c ± 0,004	57,45 ^c ± 0,007
GA/MD/TPD	3,04 ^c ± 0,055	13,48 ^b ± 0,040	87,66 ^b ± 0,002	67,88 ^d ± 0,001

*Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as amostras pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Formulações: GA = goma arábica (100%), GA/MD = goma arábica (75%) e maltodextrina (25%), MD/GA = maltodextrina (75%) e goma arábica (25%), GA/MD/TPD = goma arábica (48%), maltodextrina (48%) e Torta Parcialmente Desengordurada (4%).

De acordo com os dados apresentados, é possível observar que todas as formulações diferiram significativamente entre si em todos os parâmetros avaliados. A formulação GA/MD destacou-se em relação às demais pela maior eficiência de encapsulação. Ao compará-la com a formulação padrão GA, notou-se que, a substituição de 25% de goma arábica por maltodextrina elevou a eficiência de encapsulação. Esse resultado era de se esperar, uma vez que à emulsão GA/MD foi a que apresentou melhor estabilidade ao longo do tempo, como observado nos ensaios de estabilidade (Índice de Cremeação, Potencial Zeta e turbidimetria dinâmica) discutidos anteriormente e torna-se interessante de ser utilizada quando se deseja reduzir custos com material e, ao mesmo tempo, elevar a eficiência de encapsulação.

Entretanto, ao aumentar a concentração de maltodextrina (MD/GA) e proporcionalmente reduzir a de goma arábica, notou-se uma queda nos parâmetros de eficiência avaliados. Esse comportamento também foi observado por Carneiro *et al.* (2011) e Calvo *et al.* (2010) ao também utilizarem maltodextrina. Possivelmente, o maior tamanho de gotas observados na emulsão referente a essa formulação, discutido no tópico 5.4.2, prejudicou o processo de encapsulação, implicando em maior quantidade de óleo na superfície das partículas (TAN; CHAN; HENG, 2005).

As partículas da formulação GA/MD/TPD apresentaram maiores valores para os parâmetros de eficiência quando comparados as partículas produzidas somente com goma arábica (GA). Possivelmente, as proteínas com capacidade emulsificante presentes na torta contribuíram para esse resultado. Além disso, a associação goma arábica e maltodextrina, em concentrações iguais, pode ser aliada em garantir micropartículas com mais óleo encapsulado em relação a goma arábica quando utilizada sozinha. Esse resultado merece destaque e fomenta o aproveitamento de um coproduto oriundo da extração do óleo de amêndoa de baru, como potencial material encapsulante.

Até o presente momento não foram encontradas pesquisas que utilizassem a proteína isolada da amêndoa de baru, o concentrado proteico ou até mesmo a torta parcialmente ou totalmente desengordurada para fins de microencapsulação, sendo este um estudo inédito.

A literatura exhibe inúmeros estudos que apresentam a eficiência de encapsulação de óleos não voláteis. A exemplo, microencapsulação de óleo de arroz utilizando proteína de ervilha e maltodextrina ($74 \pm 1\%$); óleo de linhaça utilizando zeína ($75,42 \pm 0,62$ a $93,26 \pm 0,95\%$); óleo de uva utilizando goma arábica e maltodextrina ($67,92 \pm 1,55$ a $63,47 \pm 0,49\%$); óleo de peixe utilizando proteína hidrolisada, goma arábica e maltodextrina ($82,38 \pm 0,15\%$ e $85,02 \pm 0,05\%$) e óleo de coco utilizando isolado proteico de soja e maltodextrina ($60,06 \pm 1,49\%$ a $81,29 \pm 2,09\%$). (ANNAMALAI *et al.*, 2020; BENITO-ROMÁN; SANZ; BELTRÁN, 2020; BÖGER; GEORGETTI; KUROZAWA, 2018; QUISPE-CONDORI; SALDAÑA; TEMELLI, 2011; QUISPE *et al.*, 2020).

Vale destacar que, os valores de eficiência apresentados acima são baseados em cálculos que consideraram a quantidade de óleo recuperado das micropartículas como sendo equivalente a quantidade de óleo adicionado no preparo da emulsão, o que contribui para elevar a eficiência. Dessa forma, a comparação desses com o presente trabalho não ocorreu; entretanto, é possível observar que mesmo com as perdas de óleo, a eficiência de encapsulação do presente estudo manteve-se próxima à desses autores. Até então, não foram encontrados trabalhos de encapsulação de óleos vegetais em que os cálculos de eficiência citassem possíveis perdas desse componente.

Tratando-se do carregamento de óleo pelas micropartículas, todas as amostras diferiram entre si, com valores variando entre 83,91 e 91,59%. A formulação GA/MD foi a que mais carregou o óleo de amêndoa de baru, significando que as perdas ocorridas durante o processamento foram mínimas nessa formulação. Em contrapartida, as partículas referentes a formulação MD/GA apresentaram menor carregamento do óleo, provavelmente, pela baixa propriedade emulsificante da maltodextrina discutida anteriormente.

Frascareli *et al.* (2012) e Silva (2018) obtiveram valores de carregamento de óleo similares aos do presente trabalho, ao encapsular óleo de café e óleo de uva com goma arábica, respectivamente. Diante disso, foi possível inferir que diferenças nas concentrações dos materiais de parede aqui utilizados, apresentaram efeito significativo na eficiência de encapsulação e no carregamento de óleo pelas micropartículas.

5.6.2. Atividade de Água e Umidade

A determinação dos valores de atividade de água e umidade das partículas realizou-se logo após o término da atomização, de modo a minimizar possível absorção de água do ambiente. Os resultados encontrados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Valores médios e desvios-padrão para atividade de água (A_w) e umidade das partículas recém produzidas.

Formulações	Atividade de água	Umidade (%)
GA	0,123 ^c ± 0,002	3,34 ^c ± 0,05
GA/MD	0,137 ^b ± 0,001	3,64 ^{bc} ± 0,06
MD/GA	0,141 ^a ± 0,001	4,17 ^a ± 0,02
GA/MD/TPD	0,134 ^b ± 0,001	3,93 ^{ab} ± 0,09

* Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as amostras pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Formulações: GA = goma arábica (100%), GA/MD = goma arábica (75%) e maltodextrina (25%), MD/GA = maltodextrina (75%) e goma arábica (25%), GA/MD/TPD = goma arábica (48%), maltodextrina (48%) e Torta Parcialmente Desengordurada (4%).

Atividade de água e umidade dos pós secos são parâmetros importantes de serem avaliados, uma vez que a presença de água, ainda que em pequenas quantidades, pode favorecer a ocorrência de reações que levam a deterioração das micropartículas durante o armazenamento e a estocagem.

Os valores médios de atividade de água (A_w) variaram entre 0,123 e 0,141 e encontram-se abaixo do valor máximo recomendado para atividade de água de pós secos ($A_{w\text{máx}} = 0,3$), descrita por Klaypradit & Huang (2008). Barroso *et al.* (2013) encontraram A_w média de 0,34 para pós recém produzidos contendo óleo de linhaça. Francisco (2020) encontrou valor médio de atividade de água de 0,16 para partículas carregadas de d-limoneno.

De acordo com a Tabela 8, é possível notar que, à medida em que se adiciona maltodextrina e reduz, proporcionalmente, a quantidade de goma arábica, a atividade de água aumenta, de forma que, a formulação com 75% de maltodextrina apresentou maior valor desse parâmetro. Esse comportamento também foi observado por Böger, Georgeti e Kurozawa (2018) ao comparar a A_w da formulação contendo somente goma arábica com a A_w da formulação com goma arábica e maltodextrina (50:50). Os autores acreditam que a composição dos pós pode ter influência na associação da água aos constituintes não aquosos.

Pérez-Alonso *et al.* (2006) apontam que a goma arábica em comparação a maltodextrina contém mais locais de adsorção ativos, com forte energia de ligação, na superfície da molécula. Ou seja, esse material é capaz de ligar-se rapidamente as moléculas de água disponíveis no meio, de forma que o conteúdo de água livre é menor em pós constituídos somente de goma arábica como agente encapsulante. Essa explicação também é válida para a formulação MD/GA, na qual a goma arábica está presente em menor quantidade, resultando em menos sítios absorptivos capazes de se ligarem rapidamente à água, corroborando para o maior valor de A_w dessa formulação.

É importante citar que, alimentos com A_w maior que 0,90, os quais contém muita água livre, são ótimos ambientes para o desenvolvimento de microrganismos. Aqueles com A_w próxima a 0,6, conhecidos como alimentos de umidade intermediária, apresentam pequeno ou até mesmo nenhum crescimento microbiano, entretanto,

reações de oxidação lipídica ainda continuam ocorrendo. Já os alimentos com A_w inferior a 0,3, como é o caso das micropartículas produzidas nesse estudo, a grande maioria das moléculas de água presentes estão fortemente ligadas a outros grupos químicos, formando uma monocamada. Nessa região, a velocidade das reações tende a zero, com exceção da oxidação lipídica (ORDÓÑEZ *et al.*, 2005).

Em relação ao teor de umidade dos pós, os valores médios encontrados variaram entre 3,34 e 4,17%. Assim como a A_w , as formulações GA e GA/MD apresentaram menor teor de umidade (3,34 e 3,64%, respectivamente). Porém, ao aumentar a concentração de maltodextrina para 75% (MD/GA), o teor de umidade aumentou, assim como observado na atividade de água. Carneiro *et al.* (2011) também relata esse mesmo comportamento em seus pós com maltodextrina na composição.

Teores de umidade muito baixos, em geral, são verificados em partículas produzidas por secagem em *Spray Dryer*. Klaypradit & Haung (2008) sugerem umidade máxima para pós secos de 3 a 4%. No entanto, Barroso *et al.* (2013) afirmam que alimentos com umidade máxima de 10% exibem certa estabilidade durante a estocagem.

Em um primeiro momento, sabe-se que o teor de umidade dos pós é amplamente influenciado pelas condições de secagem da emulsão, tais como temperatura, tamanho do bico atomizador e vazão de alimentação. Entretanto, como no presente estudo tais variáveis foram preservadas para todas as formulações, a pequena variação de umidade observada na Tabela 8, pode ser atribuída tanto a hidrofiliabilidade dos materiais, quanto à difusibilidade da água através deles (BOTREL *et al.*, 2017).

Silva, Junior e Visentainer (2014) reporta que maltodextrinas oriundas de amidos que foram altamente hidrolisados (DE 20), tendem a absorver mais umidade, pela maior exposição dos grupamentos hidrofílicos capazes de se ligarem facilmente à água. A maltodextrina utilizada no presente estudo apresenta DE 10 (médio grau de hidrólise), portanto, era de se esperar que as formulações compostas por esse material, apresentasse teores de umidade mais baixos. Francisco (2020) ao usar maltodextrina como material encapsulante, obteve valores de umidade próximos a 5,80%, um pouco superiores aos encontrados neste estudo.

Em face do exposto, constata-se que tanto a natureza, quanto a concentração dos materiais de parede que compõem as partículas, podem influenciar nos teores de atividade de água e umidade dos pós produzidos pela tendência a absorverem mais ou menos água, desempenhando um papel significativo na estabilidade do produto durante o armazenamento e a estocagem. Somada a isso, a temperatura do processo de secagem também contribui para o maior ou menor conteúdo de água dos pós (CARNEIRO, 2011).

5.6.3. Molhabilidade e Higroscopicidade

Analisar o grau de molhabilidade das micropartículas é importante quando se deseja realizar a reconstituição dos pós em água ou até mesmo incorporá-los em misturas líquidas ou secas. Para isso, este estudo cronometrou o tempo necessário para todas as micropartículas desaparecerem da superfície da água (BAE & LEE, 2008). A higroscopicidade é uma propriedade física associada à absorção de água pelos pós durante o armazenamento e deve ser determinada, uma vez que a presença de água pode afetar a fluidez dos pós, além de contribuir para oxidação lipídica e deterioração microbiológica (FRASCARELI *et al.*, 2012).

Os resultados obtidos para molhabilidade e higroscopicidade estão dispostos na Tabela 9. Os valores de higroscopicidade estão expressos em base seca.

Tabela 9. Valores médios e desvios-padrão de molhabilidade e higroscopicidade das partículas produzidas.

Formulações	Molhabilidade (min)	Higroscopicidade (g/100g)
GA	6,56 ^a ± 0,038	12,06 ^a ± 0,202
GA/MD	5,08 ^b ± 0,053	9,82 ^b ± 0,332
MD/GA	3,92 ^c ± 0,051	7,65 ^c ± 0,242
GA/MD/TPD	4,77 ^b ± 0,049	8,09 ^c ± 0,233

*Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as amostras pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Formulações: GA = goma arábica (100%), GA/MD = goma arábica (75%) e maltodextrina (25%), MD/GA = maltodextrina (75%) e goma arábica (25%), GA/MD/TPD = goma arábica (48%), maltodextrina (48%) e Torta Parcialmente Desengordurada (4%).

Analisando os valores dispostos na Tabela 9, nota-se que o aumento da concentração de maltodextrina nas formulações é inversamente proporcional ao tempo de molhabilidade das partículas. Esse fato também foi relatado por Bae & Lee (2008) ao avaliar a molhabilidade de partículas contendo óleo de abacate. Os autores atribuem tal fato a alta hidrofiliabilidade da maltodextrina.

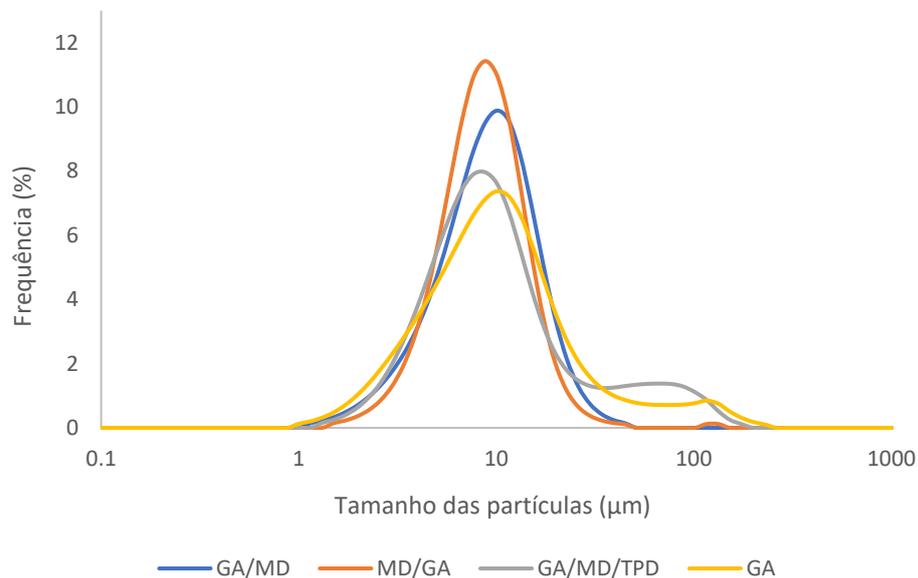
Os valores médios de higroscopicidade variaram entre 12,06 e 7,65 g/100 g, estando próximos aos reportados por Tonon *et al.* (2009) (12,48 a 15,42 g/100 g) e inferiores aos encontrados por Frascareli (2010) (13,83 a 17,69 g/100 g). A formulação padrão GA apresentou maior capacidade de absorver água em comparação às outras formulações, o que é demérito quando se trata de vida de prateleira, pois este fenômeno facilita a ocorrência de reações que podem levar a deterioração dos pós.

Um estudo desenvolvido por Goula & Adamopoulos e Kazakis (2007) sobre atomização de polpa de tomate, aponta que a higroscopicidade de um material aumenta à medida que seu conteúdo de umidade diminui. Esse relato é válido para o presente trabalho, em que às formulações com menores umidades (GA e GA/MD), apesar de não deferirem estatisticamente entre si, mostraram-se as mais higroscópicas. No que diz respeito as formulações contendo maltodextrina, vale salientar que a higroscopicidade desse material tem forte influência do seu DE, de modo que maltodextrinas de menor DE (maior massa molecular), possuem menor tendência a absorver umidade; entretanto, à medida que seu DE aumenta, elas vão se tornando mais higroscópicas (DAMODARAN, 2019).

5.6.4. Tamanho e Distribuição de Tamanho das Partículas

Diversos fatores podem influenciar no tamanho das partículas, desde propriedades físicas da emulsão, tais como viscosidade e concentração de sólidos, até os parâmetros utilizados no processo de secagem, como vazão de alimentação, diâmetro do bico atomizador, temperaturas de secagem, entre outros (FANG; SHIMA; ADACHI, 2005; FINNEY; BUFFO; REINECCIUS, 2002; JAFARI; HE; BHANDARI, 2007; MASTERS, 1991). Os perfis referentes a distribuição do tamanho das partículas *versus* frequência em que ocorrem, das quatro formulações analisadas, encontram-se na Figura 11.

Figura 11. Perfil da distribuição do tamanho das partículas das formulações GA, GA/MD, MD/GA e GA/MD/TPD em função da frequência em que ocorrem.



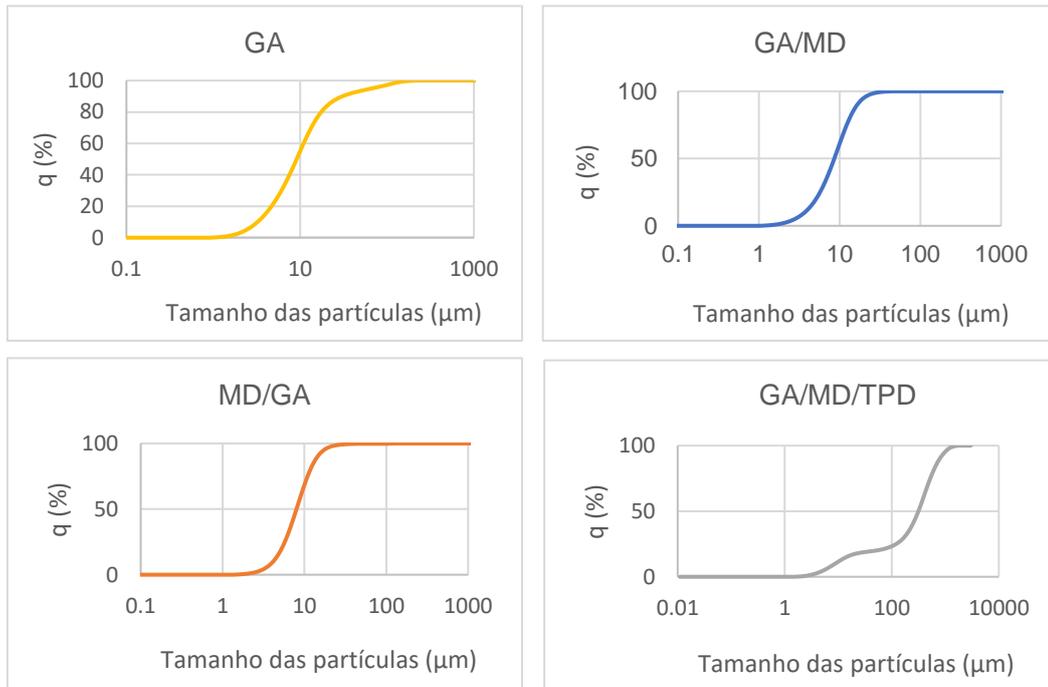
Formulações: GA = goma arábica (100%), GA/MD = goma arábica (75%) e maltodextrina (25%), MD/GA = maltodextrina (75%) e goma arábica (25%), GA/MD/TPD = goma arábica (48%), maltodextrina (48%) e Torta Parcialmente Desengordurada (4%).

Como é possível observar, as formulações GA/MD e MD/GA apresentaram distribuição unimodal, ao passo que, nas formulações GA e GA/MD/TPD, observou-se distribuições bimodais, caracterizadas pelo perfil “ondulatório” das curvas (crescimento e decaimento, seguido de um novo crescimento e decaimento), com presença de dois picos. No caso da formulação GA/MD/TPD, a presença da torta pode ter influenciado nesse comportamento e a segunda “população” de partículas observada, possivelmente, refere-se à fração insolúvel da TPD.

A Figura 12 refere-se às curvas de distribuição acumulada de cada formulação, a partir das quais é possível inferir à frequência de determinados intervalos de tamanho de partícula. A metade das partículas da formulação GA, apresentou tamanhos entre 1 e 10 μm. A adição de maltodextrina elevou a quantidade de partículas com tamanhos iguais ou inferiores a 10 μm, chegando a quase 80% na formulação MD/GA. Pelo gráfico referente a formulação GA/MD/TPD, nota-se que a adição de TPD resultou no considerável aumento do tamanho das partículas, em que a grande maioria apresentou tamanhos maiores ou iguais a 100 μm. A hipótese

gerada a cerca desse comportamento é baseada na presença de partículas da TPD, as quais podem apresentar tamanhos superiores a 100 μm .

Figura 12. Curvas de distribuição acumulada referente a formulação GA, GA/MD, MD/GA e GA/MD/TPD.



Formulações: GA = goma arábica (100%), GA/MD = goma arábica (75%) e maltodextrina (25%), MD/GA = maltodextrina (75%) e goma arábica (25%), GA/MD/TPD = goma arábica (48%), maltodextrina (48%) e Torta Parcialmente Desengordurada (4%).

Masters (1991) relata que há uma correlação entre o tamanho de partícula e a viscosidade da emulsão, em que emulsões mais viscosas contribuem para formação de partículas maiores e vice-versa. Jinapong, Suphantharik e Jamnong (2008) observaram essa mesma correlação ao secar leite de soja em *spray drying*.

Essa relação pode ser comprovada quando se observa as formulações com adição de maltodextrina, com exceção da formulação GA/MD/TPD. A baixa viscosidade desse polissacarídeo, mesmo em altas concentrações, pode explicar a formação de partículas menores nas formulações GA/MD e MD/GA (SILVA; JUNIOR; VISENTAINER, 2014). As partículas insolúveis da TPD provavelmente influenciaram na medição do tamanho das partículas de GA/MD/TPD, mesmo com adição de 48% de maltodextrina.

Além da viscosidade comentada anteriormente, alguns estudos disponíveis na literatura, correlacionam temperatura de secagem com tamanho das partículas, em que altas temperaturas produzem maiores partículas e vice-versa (REINECCIUS, 2004; TONON; GROSSO; HUBINGER, 2011). Entretanto, não foi possível aplicar essa relação no presente trabalho, uma vez que a temperatura de secagem foi fixada em 170 °C para todas as formulações. Frascareli *et al.* (2012), ao utilizarem a mesma temperatura de secagem e variarem a concentração de sólidos na emulsão, produziram micropartículas contendo óleo de café verde com tamanhos (7,88 a 13,13 μm) próximos às apresentadas neste trabalho.

Quando objetiva-se incorporar partículas secas em alimentos, deve-se considerar que o tamanho delas tem efeito direto na textura dos produtos. Partículas a partir de 30 μm , por exemplo, já são detectadas no paladar, promovendo sensação de arenosidade. Assim sendo, as partículas das formulações GA, GA/MD e MD/GD, onde 90% delas possuem tamanhos inferiores a 30 μm , muito provavelmente, podem ser incorporadas em alimentos sem ocasionar efeitos na percepção sensorial dos consumidores (FRASCARELI *et al.*, 2012; PAUCAR *et al.*, 2016).

No âmbito do carregamento de óleo, Jafari *et al.* (2010) observaram que partículas maiores apresentaram menor eficiência de encapsulação e maior presença de óleo superficial. Eles explicam que o maior tempo de secagem de partículas muito grandes, podem promover a formação de fissuras, possibilitando o escape de material de recheio para superfície.

Os diâmetros médios ($D_{4,3}$) das partículas, disponíveis na Tabela 10, variaram entre 9,04 e 16,51 μm . A formulação produzida somente com goma arábica originou partículas significativamente maiores dentre todas as analisadas. As formulações GA/MD e MD/GA diferiram estatisticamente de GA e GA/MD/TPD, com menores tamanhos de partículas, corroborando com o que foi observado nos gráficos de distribuição acumulada. Os materiais insolúveis presentes na torta, podem ter contribuído com o aumento do diâmetro médio observado na formulação GA/MD/TPD. Esse mesmo episódio ocorreu para o ensaio de tamanho e distribuição do tamanho de gotas (tópico 5.4.2.)

Tabela 10. Valores médios e desvios-padrão do diâmetro médio (D_{4,3}) e *span* das partículas produzidas.

Formulações	D_{4,3} (µm)	<i>span</i>
GA	16,51 ^a ± 0,557	2,34 ^a ± 0,054
GA/MD	9,80 ^b ± 0,178	1,50 ^b ± 0,017
MD/GA	9,04 ^b ± 0,350	1,29 ^b ± 0,051
GA/MD/TPD	16,50 ^a ± 0,490	4,80 ± 0,192

*Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as amostras pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Formulações: GA = goma arábica (100%), GA/MD = goma arábica (75%) e maltodextrina (25%), MD/GA = maltodextrina (75%) e goma arábica (25%), GA/MD/TPD = goma arábica (48%), maltodextrina (48%) e Torta Parcialmente Desengordurada (4%).

Gong *et al.* (2008) contam que partículas produzidas por *spray drying*, em geral, apresentam tamanho médio inferior a 50 µm, estando condizente com os tamanhos observados no presente trabalho. Silva (2018) obteve diâmetro médio de partículas carregadas com óleo de uva de 12,5 µm, Carneiro *et al.* (2011), ao microencapsular óleo de linhaça com diferentes concentrações de goma arábica e maltodextrina, produziram partículas com diâmetros médios entre 15,32 e 25,67 µm.

Os valores de polidispersidade ou *span* variaram entre 1,29 e 4,80. Böger *et al.* (2016) explicam que maiores valores de *span* indicam maior heterogeneidade ou polidispersidade de tamanhos. Os valores de *span* referentes às formulações GA e GA/MD/TPD foram considerados altos quando comparados os resultados de *span* reportados por Silva (2018), os quais variaram entre 1,3 e 1,7. Böger *et al.* (2016), ao utilizarem goma arábica e maltodextrina em diferentes concentrações, obtiveram valores entre 2 e 2,01, compatíveis com o presente estudo. A formulação GA/MD/TPD apresentou maior valor médio de *span*, provavelmente pela interferência da composição da TPD na polidispersidade do tamanho das partículas.

Diante do exposto, foi possível inferir que, a adição de maltodextrina, em maiores ou menores quantidades, associada a goma arábica, resultou na produção de partículas de menores tamanhos e com diâmetros mais homogêneos.

5.6.5. Densidades e Porosidade das Partículas

Avaliar a densidade dos pós auxilia a estimar condições de estocagem, processamento, embalagem e distribuição. Em geral, três variações de densidades de partícula costumam ser determinadas, são elas: densidade aparente, compactada e real. A densidade aparente mensura o volume de todos os sólidos presentes em relação a massa e pode ser afetada pela composição química dos materiais que compõem as partículas, pelo tamanho da partícula e até pelo conteúdo de umidade presente.

A densidade compactada é importante para estocagem, transporte e comercialização dos pós, uma vez que desconsidera, ao máximo, os espaços existentes entre às partículas. Ambas levam em conta o leito em que as partículas se encontram, ao contrário da densidade real, que reflete à densidade da partícula por si só (BERISTAIN; GARCÍA; VERNON-CARTER, 2001; BARBOSA-CÁNOVAS; JULIANO, 2005).

De acordo com Mahdi *et al.* (2020), a porosidade dos pós diz respeito a relação entre o volume vazio entre as partículas e o volume dos poros e o volume total ocupado pelo pó. A Tabela 11 apresenta os valores médios das densidades e da porosidade das partículas de GA, GA/MD, MD/GA e GA/MD/TPD.

Tabela 11. Valores médios e desvios-padrão das densidades (aparente, compactada e real) e porosidade das partículas.

Formulação	Densidade Aparente (g/cm ³)	Densidade Compactada (g/cm ³)	Densidade Real (g/cm ³)	Porosidade (%)
GA	0,20 ^a ± 0,009	0,37 ^a ± 0,032	1,18 ^b ± 0,001	83,10 ^a ± 0,024
GA/MD	0,20 ^a ± 0,009	0,36 ^a ± 0,047	1,23 ^c ± 0,009	83,80 ^a ± 0,016
MD/GA	0,24 ^b ± 0,004	0,46 ^b ± 0,048	1,29 ^a ± 0,009	81,40 ^b ± 0,026
GA/MD/TPD	0,22 ^b ± 0,009	0,46 ^b ± 0,056	1,21 ^d ± 0,010	81,90 ^b ± 0,014

*Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as amostras pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Formulações: GA = goma arábica (100%), GA/MD = goma arábica (75%) e maltodextrina (25%), MD/GA = maltodextrina (75%) e goma arábica (25%), GA/MD/TPD = goma arábica (48%), maltodextrina (48%) e Torta Parcialmente Desengordurada (4%).

Os valores de densidade aparente variaram de 0,20 a 0,24 g/cm³. A presença majoritária de maltodextrina (MD/GA) promoveu aumento significativo da densidade aparente quando comparada a formulação padrão GA. Esse mesmo efeito também foi observado por Carneiro (2011), ao substituir 75% de goma arábica por maltodextrina e, também, por Bae & Lee (2008) quando aumentaram gradativamente a proporção de maltodextrina na formulação. Eles verificaram que maiores quantidades de maltodextrina adicionadas, possivelmente, contribuiu para alta aglomeração e/ou colapso estrutural das partículas, ocasionando diminuição do volume ocupado.

No caso do presente estudo, a formulação MG/GA originou partículas com mais óleo superficial, podendo contribuir para aglomeração das partículas com conseqüente aumento da densidade. Outra possível explicação para maiores densidades aparente, mencionada por Tonon (2009), é que quanto maior a massa molecular do material de parede utilizado, mais facilmente ele se acomoda no leite, reduzindo o volume ocupado. Entretanto, não foi possível relacionar essa justificativa com o presente trabalho, uma vez que a massa molecular da maltodextrina é variável em relação ao grau de hidrólise (DE).

Referindo-se a densidade compactada, verificou-se aumento desse parâmetro em todas as formulações, o que era de se esperar, dado que a compactação dos pós diminui ainda mais o volume ocupado. As formulações GA e GA/MD diferiram estatisticamente das formulações MD/GA e GA/MD/TPD. Os valores encontrados mostraram-se próximos dos descritos por Luna-Guevara *et al.* (2017) (0,33 a 0,49 g/cm³) ao encapsularem óleo de amendoim, nozes e nozes pecã utilizando goma arábica, maltodextrina e gelatina.

Maiores densidades compactadas permitem que as partículas sejam armazenadas e transportadas em menores recipientes. Além do que, menor será a tendência de ocorrer eventual oxidação dos pós durante a estocagem, pela menor concentração de ar ocluso nos espaços vazios (MAHDI *et al.*, 2020; TONON; GROSSO; HUBINGER, 2011).

Os valores de densidade real mostram que todas as formulações diferiram estatisticamente entre si, ao nível de 5% de significância. Os valores variaram entre 1,18 e 1,29 g/cm³ e mostraram-se próximos aos encontrados por Carneiro (2011)

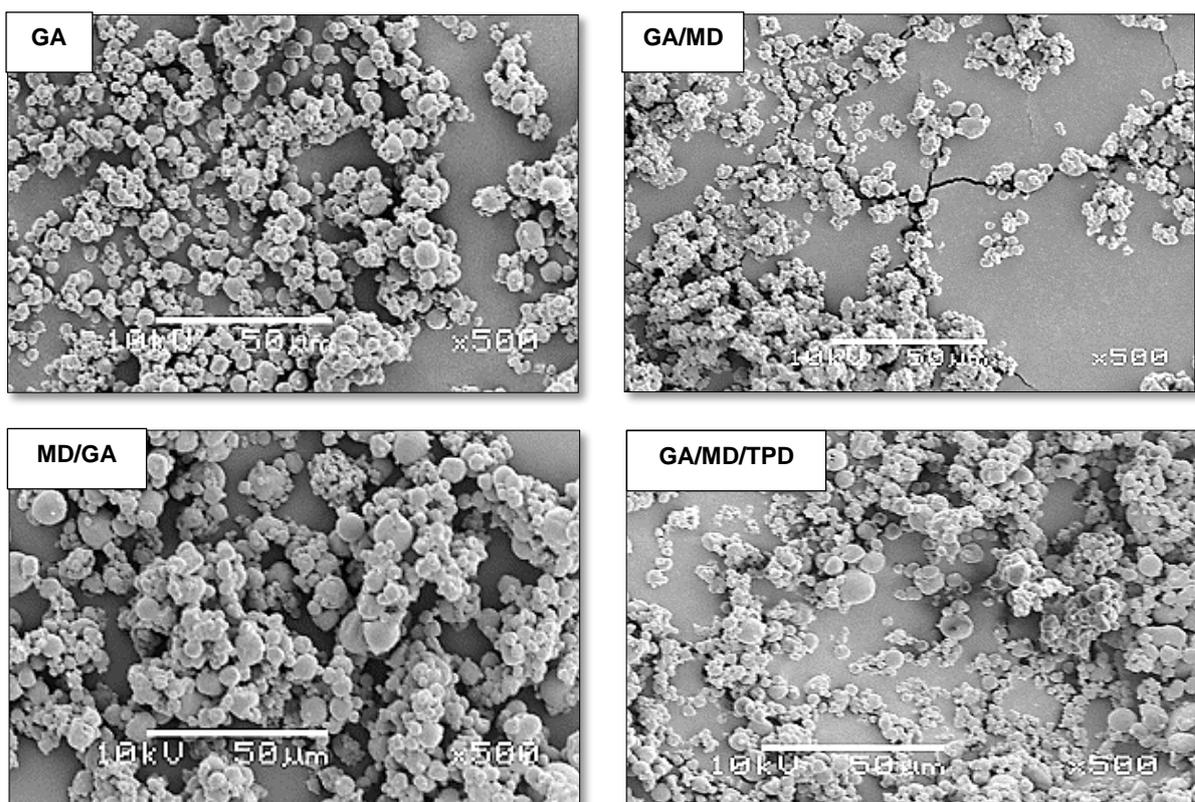
(1,05 a 1,25 g/cm³). A formulação GA apresentou menor densidade real e a formulação MD/GA maior. De modo a facilitar o entendimento desses resultados, estabeleceu-se uma comparação com o tamanho de partículas, onde partículas de menores tamanhos, em geral, exibem maiores densidades real, resultado de menor volume de ar preenchendo as partículas (SOOTTITANTAWAT *et al.*, 2007).

Ao avaliar a porosidade das partículas, as formulações GA e GA/MD diferiram estatisticamente de MD/GA e GA/MD/TPD, com maior porosidade média (83,10 e 83,80%, respectivamente). Esses valores estão acima dos encontrados por Tonon, Freitas e Hubinger (2011) ao secarem suco de açaí utilizando maltodextrina como agente carreador (68,33 a 75,49%). Valores de porosidade mais elevados indicam maior presença de oxigênio no leite, permitindo que reações de oxidação lipídica ocorram mais rapidamente.

5.6.6. Morfologia das Partículas

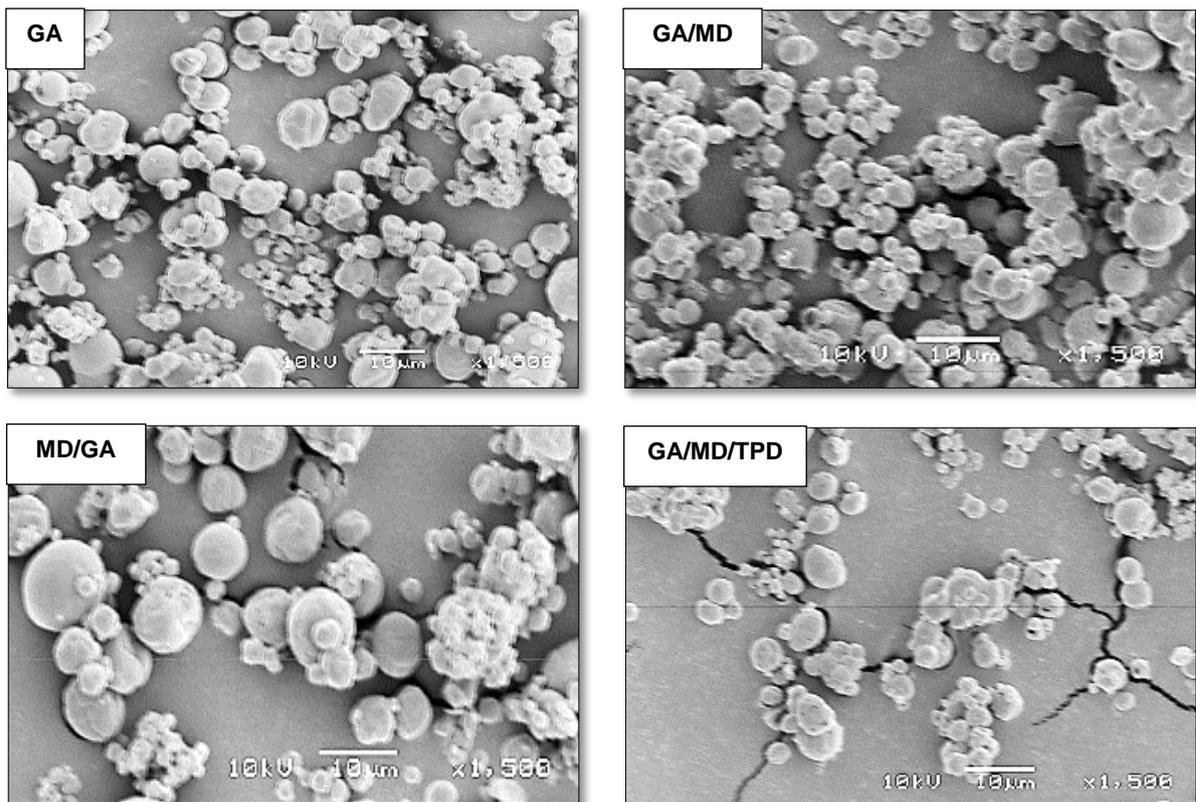
A estrutura externa das micropartículas produzidas neste estudo foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), nas ampliações de 500 e 1500 vezes. As imagens obtidas são apresentadas nas Figura 13 e 14.

Figura 13. Morfologia das partículas de GA, GA/MD, MD/GA e GA/MD/TPD ampliadas 500 vezes.



Formulações: GA = goma arábica (100%), GA/MD = goma arábica (75%) e maltodextrina (25%), MD/GA = maltodextrina (75%) e goma arábica (25%), GA/MD/TPD = goma arábica (48%), maltodextrina (48%) e Torta Parcialmente Desengordurada (4%).

Figura 14. Morfologia das partículas de GA, GA/MD, MD/GA e GA/MD/TPD ampliadas 1500 vezes.



Formulações: GA = goma arábica (100%), GA/MD = goma arábica (75%) e maltodextrina (25%), MD/GA = maltodextrina (75%) e goma arábica (25%), GA/MD/TPD = goma arábica (48%), maltodextrina (48%) e Torta Parcialmente Desengordurada (4%).

Observando as Figuras 13 e 14, apesar de não exibirem elevada resolução, não verificou-se, em nenhum dos aumentos, diferenças morfológicas relevantes entre as partículas de cada formulação. De modo geral, as partículas apresentaram formato esférico, com superfície lisa e sem rachaduras ou fissuras perceptíveis, as quais permitiriam maior permeabilidade a gases, podendo comprometer a estabilidade, a proteção e até a retenção do material ativo (DELFINI, 2016; RODRIGUES, 2004; TONON; GROSSO; HUBINGER, 2011).

Através do aumento de 1500 vezes, notou-se certa rugosidade na superfície de algumas partículas, característica essa, considerada indesejável do

ponto de vista do escoamento e fluidez dos pós. Além disso, a presença de rugosidade na superfície permite maior acesso do oxigênio, facilitando a ocorrência de oxidação, principalmente, se a partícula apresentar alta concentração de óleo superficial.

Segundo Kalab (1979), rugosidades ou depressões encontradas nas superfícies podem originar-se pelo encolhimento das partículas durante a secagem e resfriamento posterior, particularmente, no *spray drying* (ROSENBERG; KOPELMAN; TALMON, 1990). Bae & Lee (2008) e Shamaei *et al.* (2017) reportam que partículas que continham maltodextrina na composição, era mais propensas a apresentarem rachaduras e/ou fissuras na superfície. No entanto, Tolun, Altintas e Artik (2016) afirmam que quando a maltodextrina foi utilizada isoladamente como material de parede, as partículas apresentam estruturas mais uniformes e superfícies lisas.

Pelas imagens, também foi possível reparar que as partículas apresentaram certa tendência à aglomeração, principalmente, na formulação que exibiu maior quantidade de óleo superficial (MD/GA). Em relação à formulação GA/MD/TPD, não foram identificadas regiões ou estruturas que, possivelmente, caracterizassem a TPD. Estima-se que esse fato pode ter relação com a pequena quantidade de torta adicionada, dificultando a visualização e identificação de seus componentes. Ao avaliar os tamanhos, comprovou-se a polidispersidade discutida anteriormente. Alguns autores atribuem essa característica a técnica de *spray drying*, a qual produz partículas de diferentes tamanhos (DELFINI, 2016; TONON; GROSSO; HUBINGER, 2011).

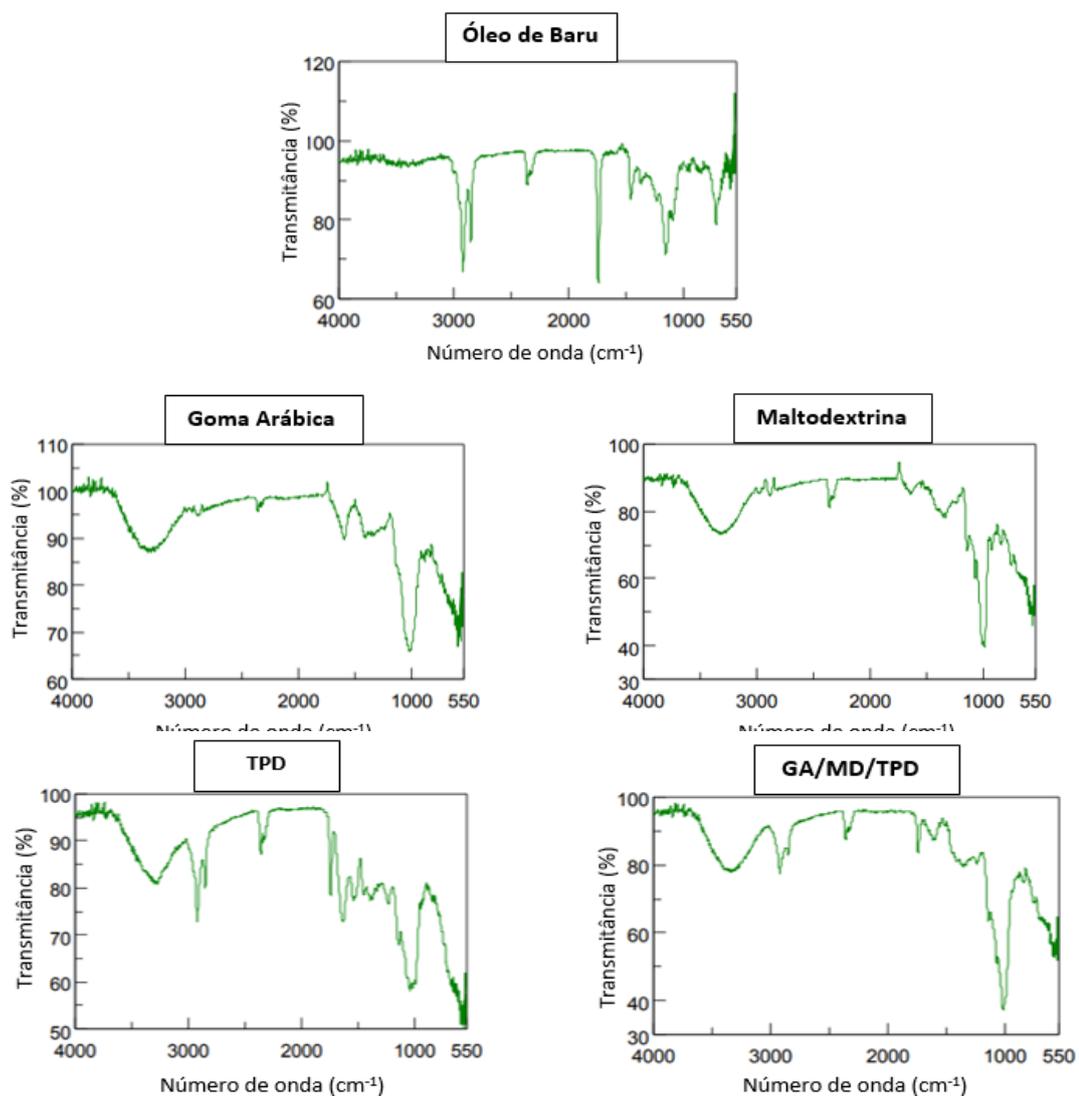
5.6.7. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) baseia-se no fato de que as ligações químicas das moléculas possuem frequências vibracionais específicas e através da medição delas é possível identificar os grupos funcionais presentes. As vibrações podem ocorrer como estiramento, onde ocorre variação na distância entre os átomos ao longo do eixo de ligação, ou como deformação, em que ocorre variação no ângulo entre duas ligações (SZAFRAN, PIKE e SINGH, 1991; INÁCIO, 2017; CASTRO, 2018).

De modo a identificar os grupos funcionais presentes nos materiais utilizados neste estudo (óleo de amêndoa de baru, goma arábica, maltodextrina e

TPD) e possíveis interações entre eles (formulação GA/MD/TPD), a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier foi realizada utilizando a região de absorção do Infravermelho Médio (número de onda 4000 a 200 cm^{-1}), onde as frequências vibracionais fundamentais estão localizadas. Os espectros gerados para cada amostra, expressos em número de onda (cm^{-1}) *versus* transmitância (%), estão dispostos na Figura 15.

Figura 15. Espectros de FTIR referentes ao óleo de amêndoa de baru, goma arábica, maltodextrina, TPD e GA/MD/TPD.



Formulação GA/MD/TPD = goma arábica (48%), maltodextrina (48%) e Torta Parcialmente Desengordurada (4%).

No espectro do óleo de amêndoa de baru foram identificadas bandas absorptivas com número de onda 2922 cm^{-1} e 2853 cm^{-1} referentes aos estiramentos

da ligação C-H dos grupos metila. A forte absorção na região 1744 cm^{-1} pode indicar o estiramento da ligação C=O, característica do grupo carboxílico presente nos ácidos graxos do óleo. As regiões sobressalentes em 1160 cm^{-1} e 721 cm^{-1} , possivelmente, referem-se à ocorrência de estiramento de ligação C–O (éster) e curvatura em CH_2 (presença de insaturações), respectivamente. (ALONSO-CALDERÓN *et al.*, 2013; ALMEIDA *et al.*, 2016; MARANHÃO, 2018).

As principais bandas de absorção no espectro da goma arábica foram observadas em 3276 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação O-H dos carboidratos; em 2919 cm^{-1} verificou-se o estiramento de ligações C-H. As regiões 1602 cm^{-1} , 1415 cm^{-1} e 1022 cm^{-1} , podem representar o estiramento da ligação C=O ou dobramento de N-H, a curvatura das ligações CH_3 e C-H e o estiramento da ligação C-O, respectivamente.

No espectro da maltodextrina, observou-se a presença de bandas de absorção em 3291 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação O-H dos carboidratos e em 2920 cm^{-1} detectou-se o estiramento de ligações C-H. As regiões 1644 cm^{-1} , 1360 cm^{-1} e 1157 cm^{-1} são comumente atribuídas as vibrações de alongamento da ligação C-O, de flexão da ligação O-H e de deformação da ligação C-O-H, respectivamente. As bandas absorptivas 1078 cm^{-1} e 1001 cm^{-1} , podem indicar o estiramento da ligação C-O e a flexão da ligação C-O-H, respectivamente (MAHDI *et al.* 2020).

No espectro da TPD, as bandas representadas pelas regiões 1138 a 1165 cm^{-1} são características dos carboidratos (CRAIG *et al.*, 2015). Os picos nas regiões 1740 e 1600 cm^{-1} podem ser referentes a grupos amida I e amida II, os quais remetem a presença das proteínas (LEÃO *et al.*, 2017). As absorbâncias nas regiões 2722 e 2759 cm^{-1} podem estar relacionadas aos lipídeos restantes na torta após a prensagem das amêndoas (SILVA, 2017).

. A banda absorptiva em 3298 cm^{-1} , característicos de grupos hidroxilas O-H, observada nos espectros da goma arábica e da maltodextrina, também foi exibida no espectro da formulação GA/MD/TPD, indicando a presença desses polímeros e que suas estruturas não foram afetadas após a atomização (BAŞYIĞIT *et al.*, 2020). O espectro da formulação GA/MD/TPD apresentou variação na intensidade das

bandas vibracionais de cada material, provavelmente, devido à proporção dos materiais adicionados nessa formulação.

A ausência de novos picos no espectro da formulação GA/MD/TPD indica que, possivelmente, não ocorreram novas interações entre os componentes. Não foram realizadas análises de FTIR para as formulações GA, GA/MD e MD/GA, tendo em vista que, de acordo com a literatura, não foram observados novos compostos formados da interação entre goma arábica e maltodextrina. (DENG *et al.*, 2014; SILVA, 2017). Em geral, pela análise de FTIR, foi possível confirmar que as partículas produzidas estavam carregadas com o óleo de amêndoa de baru.

5.6.8. Estabilidade Oxidativa

A estabilidade oxidativa do óleo de amêndoa de baru microencapsulado com diferentes combinações de material de parede foi avaliada através da medição da produção de peróxido e da detecção de hexanal. O óleo não-encapsulado e as partículas produzidas foram armazenados, em estufa, a 60 °C durante quatro semanas. Essa temperatura foi definida com o intuito de acelerar o processo de oxidação, em razão do curto tempo de armazenamento das amostras. Como controle do processo, utilizou-se o óleo de amêndoa de baru livre (não-encapsulado).

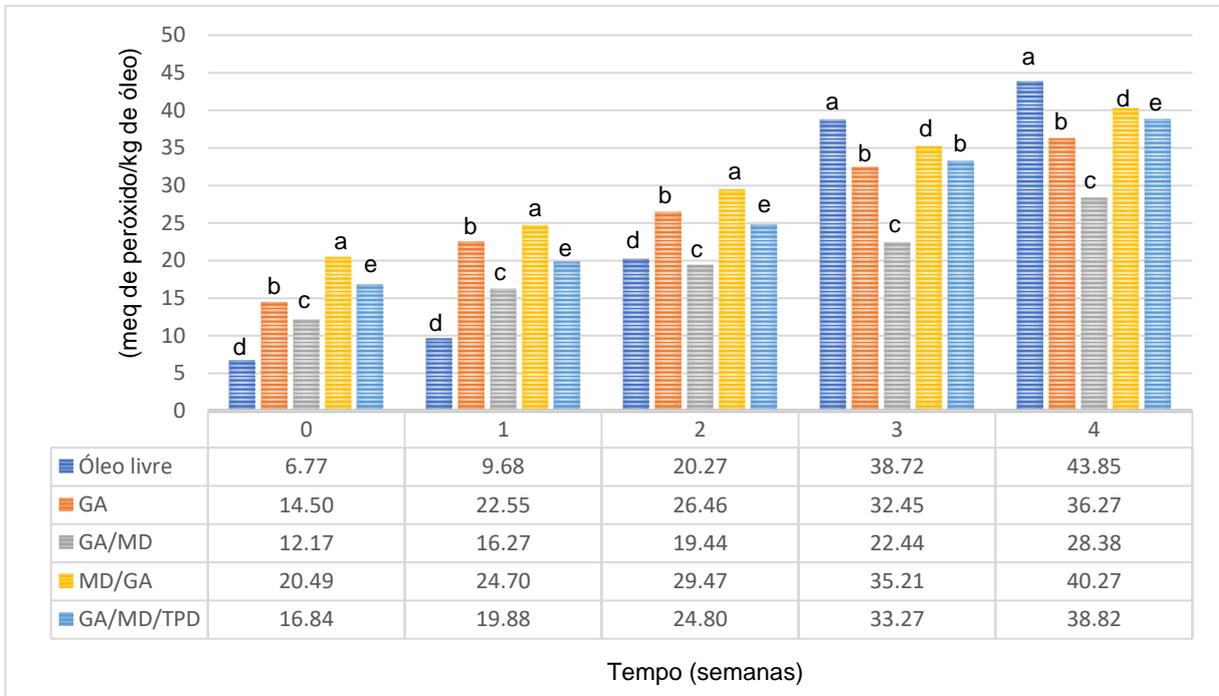
5.6.8.1. Produção de Peróxidos

Os peróxidos ou hidroperóxidos são os primeiros compostos a se formarem na fase inicial da autoxidação de óleos e gorduras. Eles são inodoros, não voláteis e à medida que a oxidação avança, eles se decompõem, de forma espontânea ou através de reações catalíticas, em outras substâncias (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis), diminuindo tanto suas concentrações nos produtos, quanto sua velocidade de formação, a qual passa a ser mais lenta que a de decomposição. Isso faz com que a mensuração desses compostos, exclusivamente, não seja tão vantajosa para avaliar o grau de oxidação; entretanto, pode fornecer um parecer geral da estabilidade oxidativa de matrizes oleosas.

A avaliação da produção de peróxidos (meq de peróxido/kg de óleo) ocorreu de acordo com a metodologia descrita do tópico 4.2.3.3. O gráfico que demonstra os valores médios de peróxido do óleo de amêndoa de baru livre e

encapsulado (GA, GA/MD, MD/GA e GA/MD/TPD) antes e depois de serem armazenados a 60 °C por quatro semanas, está disposto na Figura 16.

Figura 16. Valores médios de peróxidos do óleo não-encapsulado e encapsulado.



*Letras diferentes dentro da mesma semana indicam diferença significativa entre as amostras pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). GA = goma arábica (100%), GA/MD = goma arábica (75%) e maltodextrina (25%), MD/GA = maltodextrina (75%) e goma arábica (25%), GA/MD/TPD = goma arábica (48%), maltodextrina (48%) e Torta Parcialmente Desengordurada (4%).

De acordo com a Figura 16, observou-se que em todas as semanas do estudo, as amostras diferiram significativamente entre si, com exceção da formulação GA e GA/MD/TPD na terceira semana. No tempo 0 (logo após a atomização), o óleo encapsulado de todas as formulações apresentou valor de peróxido, significativamente, maior que o encontrado para o óleo não-encapsulado, variando entre 12,17 e 20,49 meq/kg. Esse aumento pode estar intrinsecamente relacionado a produção das partículas no *Spray Dryer*. A medida em que iam sendo formadas, as partículas depositavam-se nas superfícies aquecidas do equipamento e lá permaneciam até o final da secagem e isso pode ter contribuído para acelerar a oxidação do óleo encapsulado.

Botrel *et al.* (2017) comentam sobre o possível efeito do *spray drying* no aumento do valor de peróxidos do óleo de peixe encapsulado em comparação ao óleo não-encapsulado, observado logo após a produção das partículas. Di Giorgio, Salgado e Mauri (2019), ao também encapsularem óleo de peixe, relataram aumento no índice de peróxido em todas as amostras com relação ao óleo não-encapsulado. Segundo esses autores, os processos de emulsificação e secagem por pulverização afetaram a estabilidade oxidativa do óleo.

Os valores médios de peróxidos do óleo encapsulado permaneceram superiores aos do óleo não-encapsulado até a segunda semana de armazenamento das amostras a 60 °C. Entretanto, na transição da segunda para terceira semana de armazenamento, ocorreu aumento significativo do valor de peróxidos no óleo não-encapsulado (38,72 meq/kg), ultrapassando os valores do óleo encapsulado em todas as formulações na terceira semana, os quais variaram de 22,44 a 35,21 meq/kg. Ao final das quatro semanas, o óleo de amêndoa de baru livre mostrou-se ainda mais oxidado (43,85 meq/kg) em relação ao óleo encapsulado. Zhang *et al.* (2019) reportam que o óleo de avelã não-encapsulado armazenado 24 horas a 62 °C, apresenta taxa oxidativa equivalente a um mês de armazenamento em temperatura ambiente.

Em geral, óleos vegetais possuem compostos antioxidantes naturais em sua composição, como tocoferóis, esteróis, carotenoides e compostos fenólicos que podem conferir certa estabilidade aos óleos contra a oxidação. Entretanto, o processo de torra prévia das amêndoas de baru pode ter ocasionado a degradação de alguns desses compostos, deixando o óleo mais propenso a oxidar após ser extraído. Nesse contexto, a microencapsulação pode ser uma aliada na proteção do óleo de amêndoa de baru proveniente de amêndoas torradas (MARQUES, 2014).

A partir desses resultados, é possível considerar que as partículas podem, de fato, ter contribuído na proteção do óleo de amêndoa de baru, reduzindo a velocidade da oxidação. Muito provavelmente, a barreira física formada pelo material encapsulante, dificultou o rápido acesso do oxigênio ao óleo. As formulações GA e GA/MD merecem destaque pelos menores valores médios de peróxidos ao final do estudo (38,82 e 28,38 meq/kg, respectivamente). A adição de 25% de maltodextrina associada a 75% de goma arábica garantiu um maior efeito protetor do óleo de amêndoa de baru livre contra a oxidação, o que era de se esperar, uma vez que esta

composição apresentou melhores resultados de estabilidade (emulsão) e de eficiência de encapsulação.

Tonon, Grosso e Hubinger (2011) descrevem uma relação entre eficiência de encapsulação e proteção contra oxidação. Para os autores, menor eficiência de encapsulação resulta em menor proteção do óleo contra oxidação, uma vez que maior é a porcentagem de óleo na superfície da partícula. Este, por sua vez, ao entrar rapidamente em contato com o oxigênio, é mais susceptível a oxidação lipídica do que o óleo que está contido no interior da partícula.

Carneiro (2011) ao encapsular óleo de linhaça, observou ao final do seu estudo de estabilidade com duração de quatro semanas, que as formulações compostas por goma arábica e maltodextrina oxidaram mais (140 meq de peróxido/kg) em relação as compostas por outros materiais encapsulantes (concentrado proteico de soro e amido modificado). Entretanto, esse valor é muito superior aos apresentados no presente estudo, indicando que o par goma arábica/maltodextrina pode ser eficientemente utilizado, dentro das concentrações aqui testadas, para encapsular o óleo de amêndoa de baru.

De acordo com Silva, Borges e Ferreira (1999), a variação da quantidade de peróxidos com o passar do tempo configura uma curva gaussiana (formato de “sino”), a qual aumenta consideravelmente até atingir um nível máximo e, em seguida, decresce tendendo a zero. Dessa forma, quando verifica-se baixo valor de peróxidos na amostra, sem a realização de análises complementares, não é possível concluir que a amostra está pouco oxidada, pois o baixo valor de peróxidos pode ser resultado de etapas avançadas da oxidação, onde ocorre acentuada degradação desses compostos anteriormente produzidos (SMITH; KING; MIN, 2007).

Por esse motivo, a análise de estabilidade oxidativa deste estudo foi complementada pelo monitoramento da presença de produtos secundários da oxidação, em especial hexanal, detectados por cromatografia gasosa por *Headspace*. Esses compostos, uma vez produzidos, podem indicar que a autooxidação encontra-se na fase de terminação, mesmo que a amostra apresente pouca quantidade de peróxidos. Além disso, pelo fato de alguns desses compostos apresentarem

volatilidade, acabam facilitando a identificação da amostra oxidada através da percepção sensorial do *off-flavour* (sabor/odor de ranço).

5.6.8.2. Detecção de Hexanal

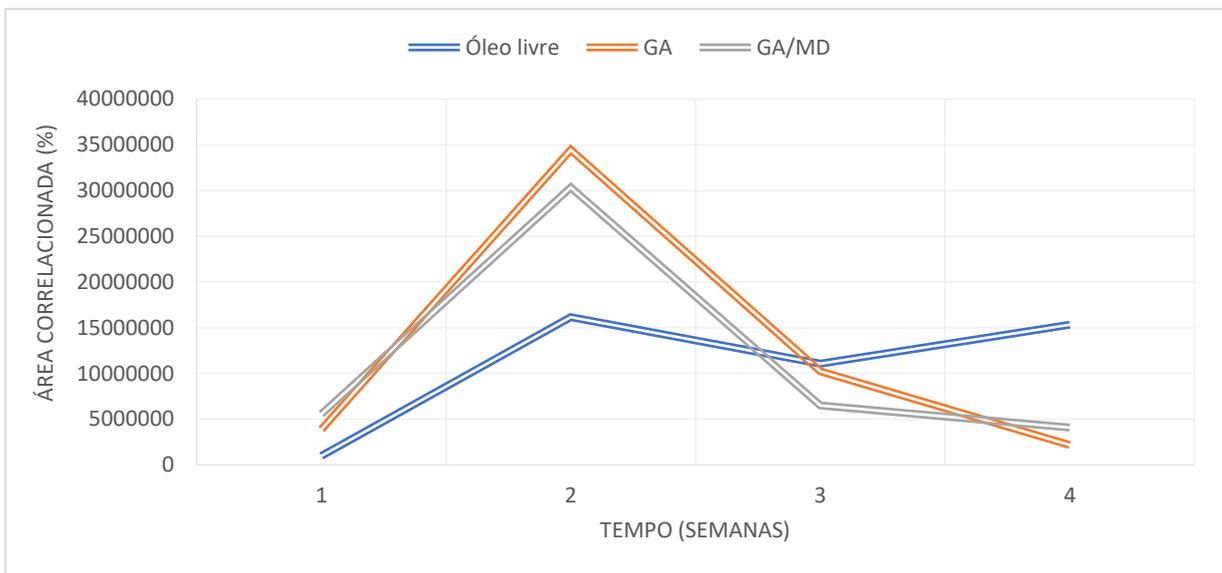
Uma das técnicas capazes de identificar os produtos voláteis oriundos da decomposição dos peróxidos à medida que a autooxidação avança, é a cromatografia gasosa com injeção direta do *Headspace*. Considerada uma técnica analítica bastante sensível, é capaz de detectar a presença dos compostos responsáveis pelo *off-flavour* de matrizes lipídicas. Esses compostos são de natureza muito diversa e a ocorrência deles depende do perfil de ácidos graxos presentes na matéria-prima e do grau de oxidação em que ela se encontra. A exemplo, tem-se o pentano, n-hexano, etano, pentanal, hexanal, octanal, 2-nonenal e 1,5-octadien-3-ona. O pentanal, o hexanal e o octanal são usualmente determinados, já que, provêm da degradação do ácido oleico e linoleico, os quais estão presentes em diversos óleos vegetais (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999; SEREMETA, 2014).

Dentre outros compostos voláteis citados, o hexanal foi escolhido para ser monitorado neste estudo. Ele é considerado o produto de maior relevância, decorrente da oxidação do ácido linoleico, o qual é o segundo ácido graxo mais abundante no óleo de amêndoa de baru (23,43%), estando logo atrás do ácido oleico. Apesar de não ser o majoritário, o ácido linoleico contém duas ligações duplas em sua estrutura e, por conta disso, pode auto oxidar-se mais facilmente em comparação ao ácido oleico, que apresenta apenas uma ligação dupla na molécula. Consequentemente, é um produto secundário pertinente para auxiliar na observação da oxidação em óleos vegetais microencapsulados (JIMENEZ; GARCIA; BERISTAIN, 2006; DRUSCH *et al.*, 2007).

A verificação da ocorrência de hexanal nas amostras ocorreu logo após a quantificação dos peróxidos. Com o intuito de adquirir maior confiabilidade dos resultados de peróxidos obtidos (Figura 16), optou-se por analisar somente as formulações que apresentaram menores valores desse índice (GA e GA/MD) as quais, em um primeiro momento, pudessem estar associadas ao maior efeito protetor do óleo de amêndoa de baru. O óleo não-encapsulado foi utilizado com controle.

Entretanto, não foi possível realizar a quantificação do hexanal devido à ausência do padrão deste composto. Desse modo, a análise procedeu-se semi-analiticamente, baseando-se na correlação das áreas dos picos gerados para tal composto. A Figura 17 apresenta o perfil de detecção do hexanal para o óleo de amêndoa de baru não-encapsulado, para a formulação GA e para a formulação GA/MD durante as quatro semanas do estudo. Através do *software* CG/MS e da biblioteca NIST-11, o hexanal foi identificado com 90% de confiança no tempo de retenção, aproximado, de 5,100 min.

Figura 17. Perfil de hexanal detectado no óleo de amêndoa de baru não-encapsulado, na formulação GA e na formulação GA/MD ao longo das quatro semanas.



Formulações: GA = goma arábica (100%), GA/MD = goma arábica (75%) e maltodextrina (25%).

Após observar o comportamento do hexanal detectado nas amostras, conclui-se que ao final da primeira semana, todas as amostras apresentaram baixo conteúdo desse composto, o que era de se esperar, considerando que, nesse momento os primeiros radicais peróxidos estavam sendo formados. As formulações GA e GA/MD, por compreenderem quantidades de peróxidos superiores às do óleo não-encapsulado no tempo zero, como possível efeito do processo de atomização discutido anteriormente, também exibiram quantidade de hexanal ligeiramente maior nesta semana.

Na metade do tempo desse estudo, a quantidade de hexanal nas três amostras analisadas, aumentou consideravelmente, refletindo a degradação da alta concentração de peróxidos formados intensamente na fase inicial da autoxidação. Na transição da segunda para terceira semana de armazenamento a 60 °C, percebeu-se um constante decaimento nas concentrações de hexanal em todas as amostras, porém de forma mais acentuada em GA e GA/MD. Esse comportamento pode remeter ao fato de que as partículas dificultaram o avanço da oxidação com o passar do tempo, pela barreira protetora que impediu a interação do oxigênio com o óleo presente no interior delas.

Outra consideração relevante, discutida por alguns autores, para o decaimento da concentração de hexanal é que pode ter ocorrido a degradação desse composto (Carneiro, 2011). Sabe-se que os aldeídos, quando expostos ao oxigênio, podem reagir com ele e originarem compostos carboxílicos. Isso ocorre devido a maior eletronegatividade do oxigênio em relação ao carbono, permitindo com que o oxigênio presente no meio, reaja facilmente com o carbono ligado ao hidrogênio da carbonila.

Diante disso, infere-se que o hexanal, quando em altas concentrações, possa ter reagido com o oxigênio disponível no espaço confinado e dado origem ao ácido hexanóico. Esse composto, por sua vez, foi detectado nas amostras a partir da terceira semana de armazenamento, no tempo de retenção de 12,500 min, coincidindo com o decaimento da curva de hexanal. Entretanto, para tornar essa explicação mais concreta e assertiva, seriam necessárias a realização de análise complementares.

Como informação adicional, outros compostos voláteis como acetaldeído, butanal, pentanal, heptanal, octanal e decanal, também foram detectados, no presente estudo, em concentrações muito pequenas a partir da terceira semana de armazenamento das amostras.

Ao final do estudo, observou-se que a concentração de hexanal no óleo não-encapsulado, foi quase duas vezes maior que em GA e GA/MD, resultado de um segundo momento de degradação dos peróxidos nessa amostra. No entanto, um maior tempo de estudo poderia indicar em que momento a concentração de hexanal do óleo não-encapsulado apresentaria decaimento constante. Perante o exposto, deduziu-se que nas formulações GA e GA/MD, as reações de oxidação

desaceleraram ao longo das semanas, em comparação ao óleo não encapsulado, sinalizando o efeito protetor do óleo de amêndoa de baru contra oxidação assumido pelas micropartículas.

6. CONCLUSÃO

O óleo de amêndoa de baru mostrou-se adequado aos parâmetros físico-químicos analisados, podendo ser considerado um óleo de boa qualidade, tanto para consumo humano, quanto para ser aplicado em processos que visam aumentar sua vida útil.

Os materiais de parede utilizados mostraram-se, em geral, eficazes em encapsular o óleo de amêndoa de baru, em especial a formulação contendo a combinação de 75% de goma arábica e 25% de maltodextrina que, além de permitir a redução do custo do processo, garantiu maior estabilidade do óleo frente as reações oxidativas.

O uso da Torta Parcialmente Desengordurada (TPD), em geral, teve um efeito coadjuvante positivo na encapsulação do óleo de baru, apesar da presença de compostos insolúveis que possam ter prejudicado a estabilidade das emulsões. Além disso, possibilitou o uso quase integral da amêndoa de baru.

As emulsões formadas mostraram-se relativamente estáveis durante o tempo necessário para serem atomizadas. Os fenômenos de instabilidade que mais prevaleceram foram floculação e cremação. O *spray drying* adequou-se a produção das partículas contendo óleo de amêndoa de baru, originando partículas esféricas e com bom carreamento de óleo.

As partículas produzidas apresentaram densidades adequadas para a técnica utilizada, o que facilita as operações de estocagem e distribuição dos pós. Em relação a incorporação dos pós em matrizes líquidas, todas as formulações conferiram tempos de molhabilidade satisfatórios. Além disso, o teor de umidade e atividade de água dos pós mostraram-se dentro do recomendado para evitar o desenvolvimento de microrganismos que possam ocasionar processos deteriorativos.

Dessa forma, a microencapsulação do óleo de amêndoa de baru por atomização utilizando diferentes materiais de parede foi uma boa alternativa para proteger o óleo, aumentando sua vida útil.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, P. M. M.; CARMO, M. G. T. Ácidos graxos n-3: um link entre eicosanóides, inflamação e imunidade. v. 8, n. 3, p. 135–143, Universidade Federal do Rio de Janeiro 2006. Disponível em: <http://laszlo.ind.br/admin/artigos/arquivos/prisciladematto%20machadoandrademnmetab%C3%83%C2%B3licav8n3.pdf>

ANGELLA, F. C. O. Avaliação da atividade antioxidante em extratos de frutas típicas do Cerrado Brasileiro. *Universidade de São Paulo*, 79 f. 2014.

ANNAMALAI, J. *et al.* Microencapsulation of Fish Oil Using Fish Protein Hydrolysate, Maltodextrin, and Gum Arabic: Effect on Structural and Oxidative Stability. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, v. 29, n. 3, p. 293–306, 2020.

ARACAVALA, K. K. Extração de óleo de amêndoa de baru via solventes alcóolicos: avaliação da composição do óleo, das alterações proteicas e estudo de recuperação do solvente. *Universidade de São Paulo*, 218 f. 2018.

ALLEN, J. C.; HAMILTON, R.J. Rancidity in Foods. London: Blackie Academic, 1994.

ALLEN, J. C.; HAMILTON, R.J. Applied Science Publishers LTD. London, 1983.

ALONSO-CALDERÓN *et al.* Characterization of black chia seed (*Salvia hispanica* L.) and oil and quantification of β -sitosterol. *International Research Journal of Biological Sciences*, v. 2, n. 1, p. 70-72, 2013.

ALMEIDA *et al.* Preparação e caracterização de poliuretanos contendo diferentes quantidades de óleo de baru. *Polímeros*. v. 26, n. 2, p.176-184, 2016.

ARENAS-JAL, M.; SUÑÉ-NEGRE, J. M.; GARCÍA-MONTOYA, E. An overview of microencapsulation in the food industry: opportunities, challenges, and innovations. *European Food Research and Technology*, v. 246, n. 7, p. 1371–1382, 2020.

BAE, E. K.; LEE, S. J. Microencapsulation of avocado oil by spray drying using whey protein and maltodextrin. *Journal of Microencapsulation*, v. 25, n. 8, p. 549–560, 2008.

BAKER, R. W. *Controlled Release of Biological Active Agents*. New York: [s.n.], 1987.

- BARROSO, A. K. M. *et al.* Oxidative stability and sensory evaluation of microencapsulated flaxseed oil. *Journal of Microencapsulation*, v. 31, n. 2, p. 193–201, 2014.
- BAŞYIĞIT, B. *et al.* Microencapsulation of sour cherry oil by spray drying: Evaluation of physical morphology, thermal properties, storage stability, and antimicrobial activity. *Powder Technology*, v. 364, p. 654–663, 2020.
- BATISTA, A. C. F. *et al.* Use of baru oil (*Dipteryx alata* Vog.) to produce biodiesel and study of the physical and chemical characteristics of biodiesel/petroleum diesel fuel blends. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, v. 48, n. 1, p. 13–16, 2012.
- BENITO-ROMÁN; SANZ, T.; BELTRÁN, S. Microencapsulation of rice bran oil using pea protein and maltodextrin mixtures as wall material. *Heliyon*, v. 6, n. 4, 2020.
- BERISTAIN, C. I.; GARCÍA, H. S.; VERNON-CARTER, E. J. Spray-dried encapsulation of cardamom (*Elettaria cardamomum*) essential oil with mesquite (*Prosopis juliflora*) gum. *LWT - Food Science and Technology*, v. 34, n. 6, p. 398–401, 2001.
- BÖGER, B. R.; GEORGETTI, S. R.; KUROZAWA, L. E. Microencapsulation of grape seed oil by spray drying. *Food Science and Technology*, v. 38, n. 2, p. 263–270, 2018.
- BOTREL, D. A. *et al.* Application of cashew tree gum on the production and stability of spray-dried fish oil. *Food Chemistry*, v. 221, p. 1522–1529, 2017.
- CARNEIRO, H. C. F. *et al.* Encapsulation efficiency and oxidative stability of flaxseed oil microencapsulated by spray drying using different combinations of wall materials. *Journal of Food Engineering*, v. 115, n. 4, p. 443–451, 2013.
- CAI, Y. Z.; CORKE, H. Production and properties of spray-dried *Amaranthus betacyanin* pigments. *Journal of Food Science*, v. 65, p. 1248–1252, 2000.
- CALVO, P. *et al.* Microencapsulation of extra-virgin olive oil by spray-drying: Influence of wall material and olive quality. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 112, n. 8, p. 852–858, 2010.
- CARNEIRO, HELENA C F *et al.* Effect of wall material combinations on the emulsion

and particle characterization and flaxseed oil microencapsulation efficiency. 2011. Disponível em: <https://docplayer.com.br/71037698-Effect-of-wall-material-combinations-on-the-emulsion-and-particle-characterization-and-flaxseed-oil-microencapsulation-efficiency.html>

CHRONAKIS, I. S. On the molecular characteristics, compositional properties, and structural-functional mechanisms of maltodextrins: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 38, n. 7, p. 599–637, 1998.

CARNEIRO, H. C. F. Microencapsulação de Óleo de Linhaça por Spray Drying: influencia da utilização de diferentes combinações de materiais de parede. 2011. *Universidade Estadual de Campinas*. [s.n], 2011.

CARRAZZA, L.; AVILA, J. Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto do Baru. [s.n.], 2010. Disponível em: <http://www.ispn.org.br/arquivos/Mont_Baru0062.pdf>.

CASAS-AGUSTENCH, P. *et al.* Effects of one serving of mixed nuts on serum lipids, insulin resistance and inflammatory markers in patients with the metabolic syndrome. *Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases*, v. 21, n. 2, p. 126–135, 2011.

CASTRO, M. S. DA S. *et al.* Avaliação Nutricional de Amêndoas de Baru e Elaboração de Creme das Amêndoas. *Cadernos de Agroecologia*, v. 13, n. 2, p. 1–9, 2018.

CONSOLI, L. *et al.* High solids emulsions produced by ultrasound as a function of energy density. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 38, p. 772–782, 2017.

CORRÊA, G. C. *et al.* Caracterização física de frutos de baru (*Dipteryx alata* Vog.) em três populações nos cerrados do Estado de Goiás. *Pesquisa Agropectária Tropical*, v. 30, n. 2, p. 5–11, 2000.

COSTA, S. S. *et al.* Drying by spray drying in the food industry: micro-encapsulation, process parameters and main carriers used. *African Journal of Food Science*, v. 9, n. 9, p. 462–470, 2015.

CRAIG, A. P. *et al.* Fourier transform infrared spectroscopy and near infrared spectroscopy for the quantification of defects in roasted coffees. *Talanta*, v. 134, p.

379–386, 2015.

CRUZ, K.S. *et al.* Partial characterization of proteins from baru (*Dipteryx alata* Vog) seeds. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 91, 2011.

CRUZ, K.S. Isolamento, fracionamento e caracterização parcial das proteínas de amêndoas de Baru (*Dipteryx alata* Vog.). *Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”*, 2010.

DELFINI, F. T. Microencapsulação de óleo de semente de maracujá através da secagem por atomização. *Universidade Estadual de Campinas*, 2016.

DENG, Y. *et al.* Drying-induced protein and microstructure damages of squid fillets affected moisture distribution and rehydration ability during rehydration. *Journal of Food Engineering*, v. 123, p. 23–31, 2014.

DEPYPERE, F. *et al.* Food powder microencapsulation: principles, problems and opportunities. *Applied Biotechnology, Food Science and Policy*, v. 1, n. 2, p. 75–94, 2003.

DE SOUZA, R. G. M. *et al.* A baru almond–enriched diet reduces abdominal adiposity and improves high-density lipoprotein concentrations: A randomized, placebo-controlled trial. *Nutrition*, v. 55–56, p. 154–160, 2018.

DIAS, M. I.; FERREIRA, I. C. F. R.; BARREIRO, M. F. Microencapsulation of bioactives for food applications. *Food and Function*, v. 6, n. 4, p. 1035–1052, 2015.

DICKINSON, E. Milk protein interfacial layers and the relationship to emulsion stability and rheology. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 20, n. 3, p. 197–210, 2001.

DICKINSON E. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. *Food Hydrocolloids*, v. 17, n. 1, p. 25 – 39, 2003.

DI GIORGIO, L.; SALGADO, P. R.; MAURI, A. N. Encapsulation of fish oil in soybean protein particles by emulsification and spray drying. *Food Hydrocolloids*, v. 87, n. July 2018, p. 891–901, 2019.

DRUMMOND, A. L.; MACEDO, J. L.; SALES, M. J. A. Estudos preliminares de

materiais poliméricos obtidos a partir do óleo de baru. In: *Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros*, p. 1–7, 2007.

DRUSCH, S.; SERFERT, Y.; SCAMPICCHIO, M.; SCHIMITH-HANSBERG, B.; SCHWARZ, K. Impact of physicochemical Characteristics on the oxidative stability of fish oil microencapsulated by spray drying. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.55, p.11044-11051, 2007.

ENCINA, C. *et al.* Conventional spray-drying and future trends for the microencapsulation of fish oil. *Trends in Food Science and Technology*, v. 56, p. 46–60, 2016.

FANG, X.; SHIMA, M.; ADACHI, S. Effects of drying conditions on the oxidation of linoleic acid encapsulated with gum arabic by spray-drying. *Food Science and Technology Research*, v. 11, n. 4, p. 380–384, 2005.

FERRARI, C. K. B. Oxidação lipídica em alimentos e sistemas biológicos: oxidação lipídica em alimentos e sistemas biológicos: mecanismos gerais e implicações nutricionais e patológicas. *Revista de Nutrição*, v. 11, n. 1, p. 3-14, 1998.

FINNEY, J.; BUFFO, R.; REINECCIUS, G. A. Effects of type of atomization and processing temperatures on the physical properties and stability of spray-dried flavors. *Journal of Food Science*, v. 67, n. 3, p. 1108–1114, 2002.

FRANCISCO, C. R. L. Efeitos do uso de concentrado proteico de ervilha nas propriedades de barreira de micropartículas contendo d-limoneno produzidas por spray drying. *Universidade Estadual de Campinas*, 2020.

FRANKEL, E. N. *et al.* Interfacial Phenomena in the Evaluation of Antioxidants: Bulk Oils vs Emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 42, n. 5, p. 1054–1059, 1994.

FRASCARELI, E. C. *et al.* Effect of process conditions on the microencapsulation of coffee oil by spray drying. *Food and Bioproducts Processing*, v. 90, n. 3, p. 413–424, 2012.

FRASCARELI, E. C. Microencapsulação De Óleo De Café Através De Secagem Por Atomização. *Universidade Estadual de Campinas*, 156 f. 2010.

FRIBERG, S., LARSSON, K. and SJOBLOM, J. Food Emulsions. 666 f. 4 ed. New York: 2004.

GALVIN, J. B. Toxicity data for commercial hexane and hexane isomers. *Technology and Solvents for Extracting Oilseeds and Nonpetroleum Oils*, 1997.

GARG, M. L. *et al.* Means of delivering recommended levels of long chain n-3 polyunsaturated fatty acids in human diets. *Journal of Food Science*, v. 71, n. 5, 2006.

GAONKAR, A. G. *et al.*, Microencapsulation in the Food Industry: A practical implementation guide. *Elsevier*, 2014.

GHARSALLAOUI, A. *et al.* Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. *Food Research International*, v. 40, n. 9, p. 1107–1121, 2007.

GHOSH, S. K. Functional Coatings and Microencapsulation: a general perspective. *Functional Coatings*. [S.l: s.n.], 2006.

GOMES, M. H. G.; KUROZAWA, L. E. Improvement of the functional and antioxidant properties of rice protein by enzymatic hydrolysis for the microencapsulation of linseed oil. *Journal of Food Engineering*, v. 267, p. 109761, 2020.

GONG, Z. *et al.* Spray drying and agglomeration of instant bayberry powder. *Drying Technology*, v. 26, n. 1, p. 116–121, 2008.

GOULA, A. M.; ADAMOPOULOS, K. G. Spray drying of tomato pulp: Effect of feed concentration. *Drying Technology*, v. 22, n. 10, p. 2309–2330, 2004.

GUIMARÃES, M. C.; KOBORI, C. N. Caracterização físico-química da amêndoa e do óleo extraído do baru provenientes de Minas Gerais. In: *XXV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos*. p. 1–6, 2016.

HECK, R. T. Aplicação De Óleo Microencapsulado De Chia E De Linhaça Em Hambúrgueres Promovendo a Melhoria Do Perfil Lipídico. *Universidade Federal de Santa Maria*. 64 f., 2017.

INÁCIO, A. G. Avaliação da estabilidade oxidativa do óleo de chia microencapsulado.

Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 51f. 2017.

JAFARI, S. M. *et al.* Encapsulation efficiency of food flavours and oils during spray drying. *Drying Technology*, v. 26, n. 7, p. 816–835, 2008.

JAFARI, S. M.; HE, Y.; BHANDARI, B. Role of powder particle size on the encapsulation efficiency of oils during spray drying. *Drying Technology*, v. 25, n. 6, p. 1081–1089, 2007.

Jayme, M. L.; Dunstan, D. E.; Gee, M. L. Zeta potentials of gum arabic stabilized oil-in-water emulsions. *Food Hydrocolloids*, v. 13, n. 16, p. 459-465, 1999.

JIMENEZ, M.; GARCIA, H. S.; BERISTAIN, C. I. Spray-dried encapsulation of Conjugated Linoleic Acid (CLA) with polymeric matrices. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 86, p. 1237–1243, 2006.

JINAPONG, N.; SUPHANTHARIKA, M.; JAMNONG, P. Production of instant soymilk powders by ultrafiltration, spray drying and fluidized bed agglomeration. *Journal of Food Engineering*, v. 84, n. 2, p. 194–205, 2008.

KALAB, M. Microstructure of Dairy Foods. Milk Products Based on Protein. *Journal of Dairy Science*, v. 62, n. 8, p. 1352–1364, 1979.

KENYON, M. M. Modified Starch, Maltodextrin, and Corn Syrup Solids as Wall Materials for Food Encapsulation. *ACS Symposium Series*. p. 42–50, 1995.

KHOSHNEVISAN, K.; BARKHI, M. Information about Zeta Potential. *Encyclopedia of Membranes*, p. 2063–2064, 2015.

KLAYPRADIT, W.; HUANG, Y. W. Fish oil encapsulation with chitosan using ultrasonic atomizer. *LWT - Food Science and Technology*, v. 41, n. 6, p. 1133–1139, 2008.

KOYORO, H.; POWERS, J. R. Functional Properties of Pea Globulin Fractions. *Cereal Chemistry*, v. 64, p. 97–101, 1987.

LEÃO, D. P. *et al.* Physicochemical characterization, antioxidant capacity, total phenolic and proanthocyanidin content of flours prepared from pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) fruit by-products. *Food Chemistry*, v. 225, p. 146–153, 2017.

LEMOS, M. R. B. Caracterização e estabilidade dos compostos bioativos em amêndoas de baru (*Dipteryx alata* Vog.), submetidas a processo de torrefação. *Universidade de Brasília*. 145 f., 2012.

LIMA, J. C. R. Efeitos dos parâmetros da extração e avaliação da qualidade física e química dos óleos de baru e amendoim. *Universidade Federal de Goiás*. 73 f. 2012.

LIRA, J. P. E. *et al.* Avaliação do Potencial do Óleo de cumbaru (*Dipteryx alata* Vog.) e da mistura com óleo residual na produção do biodiesel por catálise básica. In: *54º Congresso Brasileiro de Química*, 2014.

LIU, X. D. *et al.* Microencapsulation of emulsified hydrophobic flavors by spray drying. *Drying Technology*, v. 19, n. 7, p. 1361–1374, 2001.

LIU, Z. *et al.* The enhancement and encapsulation of *Agaricus bisporus* flavor. *Journal of Food Engineering*, v. 65, p. 391–396, 2004.

LUNA-GUEVARA, J. J. *et al.* Microencapsulation of walnut, peanut and pecan oils by spray drying. *Food Structure*, v. 12, n. October 2016, p. 26–32, 2017.

LUZ, D. A. *et al.* Determinação da concentração da alfa-tocoferol em óleo de amendoim, soja e babaçu comerciais. In: *50º Congresso Brasileiro de Química*. 2010.

MACHADO, R. B. *et al.* *Estimativas de perda da área do Cerrado Brasileiro. Conservação Internacional*. Brasília, 2004. Disponível em: <<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Estimativas+de+perda+da+?rea+do+Cerrado+brasileiro#0>>

MAHDI, A. A. *et al.* Microencapsulation of fingered citron extract with gum arabic, modified starch, whey protein, and maltodextrin using spray drying. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 152, p. 1125–1134, 2020.

MARANHÃO, M. P. Extração e caracterização física e química do óleo de baru (*Dipteryx alata* Vog.). *Universidade Federal do Mato Grosso*. 40 f. 2018.

MARQUES, A. P. dos S. Óleo de amêndoa do barueiro (*Dipteryx alata* Vog): obtenção , caracterização e uso em emulsões. *Universidade Federal do Rio de Janeiro*. 86 f. 2014.

MARTINS, B. D. E. A. Desenvolvimento tecnológico para o aprimoramento do processamento de polpa e amêndoa do baru (*Dipteryx alata* Vog.). *Universidade Estadual de Campinas*. [s.n.]. 2010.

MARTINS, I. M. *et al.* Microencapsulation of essential oils with biodegradable polymeric carriers for cosmetic applications. *Chemical Engineering Journal*, v. 245, p. 191–200, 2014.

MARTINS, I. M. D. Microencapsulation of thyme oil by coacervation: production, characterization and release evaluation. *University of Porto*, 2012.

MARQUES, F. G. *et al.* Identification of terpenes and phytosterols in *Dipteryx alata* (baru) oil seeds obtained through pressing. *Brazilian Journal of Pharmacognosy*, v. 25, n. 5, p. 522–525, 2015.

MCCLEMENTS, D. Emulsion design to improve delivery of functional lipophilic components. *Annual Review of Food Science and Technology*, v. 1, p. 241–269, 2010.

MCCLEMENTS, D. J. *Food Emulsions. Principles, Practices and Techniques*. 2nd ed. Florida: [s.n.], 2005.

MCPHERSON, A. E.; SEIB, P. A. Preparation and properties of wheat and corn starch maltodextrins with a low dextrose equivalent. *Cereal Chemistry*, v. 74, n. 4, p. 424–430, 1997.

MORZELLE, M. C. *et al.* Caracterização química e física de frutos de Curriola, Gabiroba e Murici provenientes do Cerrado Brasileiro. *Revista Brasileira de Fruticultura*, v. 37, n. 1, p. 96–103, 2015.

NAVES, M. M. V.; FREITAS, J. B. Composição química de nozes e sementes comestíveis e sua relação com a nutrição e saúde. *Revista de Nutrição*, v. 23, n. 2, p. 269–279, 2010.

NEDOVIC, V. *et al.* An overview of encapsulation technologies for food applications. *Procedia Food Science*, v. 1, p. 1806–1815, 2011.

NESTERENKO, A. *et al.* Vegetable proteins in microencapsulation: A review of recent interventions and their effectiveness. *Industrial Crops and Products*, v. 42, p. 469–479,

2013.

OLIVEIRA JÚNIOR, A. M. *et al.* Avaliação de diferentes modelos de secagem para liofilização de mangabas maduras com diferentes diâmetros, através de indicadores de desempenho. *Scientia Plena*, v. 12, n. 5, p. 1–6, 2016.

OLIVEIRA, L. C. P. *et al.* Estudo da extração e avaliação do rendimento de óleo de baru. *Ciência, Tecnologia, Inovação e Oportunidade*, v. 1, n. 1, 2011.

ORDÓÑEZ, J. A. *et al.* Tecnologia de alimentos: componentes dos alimentos e processos. *Porto Alegre: Artmed*, v.1, 2005.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. Dieta, Nutrition y Prevencion de Enfermidades Cronicas. *Serie de Informes Técnicos*; 916. Genebra: [s.n.], 2003.

ORTOLAN, A. V. *et al.* Adição de farinha de baru em cupcakes: caracterização físico-química e sensorial entre crianças. *Mundo da Saúde*, v. 40, n. 2, p. 213–220, 2016.

PARTELLI, F. L. *et al.* Frutas do Cerrado: alternativa sustentável. *A Lavoura*, v. 113, n. 676, p. 12–16, 2010.

PAUCAR, O. C. *et al.* Production by spray chilling and characterization of solid lipid microparticles loaded with vitamin D3. *Food and Bioproducts Processing*, v. 100, p. 344–350, 2016.

FARIA, A. P. O. Nanoestruturação do óleo de Baru (*Dipteryx alata* Vog.). Universidade de Brasília. 49 f. 2014.

PEIXOTO, V. O. D. S. Óleo da amêndoa de baru (*Dipteryx alata* Vog.): otimização da extração por CO₂ supercrítico e composição química. *Universidade Federal do Rio de Janeiro*, 2016.

PÉREZ-ALONSO, C. *et al.* Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. *Journal of Food Engineering*, v. 77, n. 4, p. 753–760, 2006.

PERRIER-CORNET, J. M.; MARIE, P.; GERVAIS, P. Comparison of emulsification efficiency of protein-stabilized oil-in-water emulsions using jet, high pressure and

colloid mil homogenization. *Journal of Food Engineering*, v. 66, p. 211–217, 2005.

PINELI, L. de L. de O. *et al.* Use of Baru (Brazilian Almond) Waste from Physical Extraction of Oil to Produce Gluten Free Cakes. *Plant Foods for Human Nutrition*, v. 70, n. 1, p. 50–55, 2015.

POSHADRI, A; KUNA, A. Microencapsulation technology: A review. *The Journal of Research ANGRAU*, v. 38, n. 1, p. 86–102, 2010.

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

QUEIROZ, F. A. Impactos da sojicultura de exportação sobre a biodiversidade do Cerrado. *Sociedade & Natureza*, v. 21, n. 2, p. 193–209, 2009.

QUISPE-CONDORI, S.; SALDAÑA, M. D. A.; TEMELLI, F. Microencapsulation of flax oil with zein using spray and freeze drying. *LWT - Food Science and Technology*, v. 44, n. 9, p. 1880–1887, 2011.

QUISPE, N. B. P. *et al.* Microencapsulation of virgin coconut oil by spray drying. *Brazilian Journal of Development*, v. 6, n. 1, p. 1510–1529, 2020.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006

RANDALL, R. C.; PHILLIPS, G. O; WILLIAMS, P. A. The role of the proteinaceous component on the emulsifying properties of gum arabic. *Food Hydrocolloids*, v.2, n. 2, p. 131-140, 1988.

RAY, A. K. *et al.* Functionality of gum arabic: fractionation, characterization and evaluation of gum fractions in citrus oil emulsions and model beverages. *Food Hydrocolloids*, v. 9, n. 2, p. 123 - 131, 1995.

RÉ, M. I. Microcapsulation by spray drying. *Acta Pharmaceutica Hungarica*, v. 53, n. 1, p. 36–43, 1983.

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

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

REINECCIUS, G. A. The spray drying of food flavors. *Drying Technology*, v. 22, n. 6, p. 1289–1324, 2004.

REINECCIUS, G. Use of proteins for the delivery of flavours and other bioactive compounds. *Food Hydrocolloids*, v. 89, p. 63-69, 2019.

RISCH, S. J. Encapsulation: overview of uses and techniques. *ACS Symposium Series; American Chemical Society*. p. 2–7, 1995.

ROCHA, G. A. *et al.* Microcapsules of a Casein Hydrolysate: Production, Characterization, and Application in Protein Bars. *Food Science and Technology International*, v. 15, n. 4, p. 407–413, 2009.

ROCHA, L. S.; SANTIAGO, A. C. Implicações nutricionais e sensoriais da polpa e casca de baru (*Dipteryx alata* Vog.) na elaboração de pães. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 29, n. 4, p. 820–825, 2009.

RODRIGUES, R. A. F. Preparo, caracterização e avaliação funcional de microcápsulas obtidas por spray drying, contendo extrato de café crioconcentrado. *Universidade Estadual de Campinas*, 240 f. 2004.

ROMANI, V. P.; MARTINS, V. G., SOARES, L. A. S. Oxidação lipídica e compostos fenólicos como antioxidantes em embalagens ativas para alimentos. *Vetor*, v. 27, n. 1, p. 38-56, 2017.

ROJAS, V. M. Encapsulação de óleos de alto valor nutricional para a formulação de alimentos. *Universidade Tecnológica Federal do Ceará*, 100 f. 2018.

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

SANO, E. E. *et al.* Mapeamento semidetalhado do uso da terra do Bioma Cerrado. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 43, n. 1, p. 153–156, 2008.

SANO, S. M.; RIBEIRO, J. F.; BRITO, M. A. Baru: biologia e uso. *Documentos, Embrapa Cerrados*, 116, p. 62, 2004. Disponível em: <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CPAC-2009/26942/1/doc_116.pdf>.

SEREMETA, D. C. H. Avaliação da potencial atividade antioxidante da quercetina no processo de fotodegradação do óleo de linhaça. *Universidade Estadual de Ponta Grossa*, 96f. 2014.

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

SHAMAEI, S. *et al.* Microencapsulation of walnut oil by spray drying: Effects of wall material and drying conditions on physicochemical properties of microcapsules. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v. 39, p. 101–112, 2017.

SHIGA, H. *et al.* Flavor encapsulation and release characteristics of spray-dried powder by the blended encapsulant of cyclodextrin and gum arabic. *Drying Technology*, v. 19, n. 7, p. 1385–1395, 2001.

SILVA, D. V. S. Propriedades nutricionais, físicas, químicas e tecnológicas funcionais das farinhas de baru (*Dipteryx alata* Vogel) em função de diferentes condições de secagem do fruto. *Instituto Federal Goiano*, 113 f., 2017.

SILVA, F. *et al.* Cashew gum and maltodextrin particles for green tea (*Camellia sinensis* var *Assamica*) extract encapsulation. *Food Chemistry*, v. 261, n. October 2017, p. 169–175, 2018.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F.; FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. *Química Nova*, v. 22, n. 1, 1999.

SILVA, K. C. Microencapsulação de óleo de semente de uva por spray drying. *Universidade Tecnológica Federal do Paraná*, 2018.

SILVA, M. V.; JUNIOR, B. D.; VISENTAINER, J. V. Produção e Caracterização de Maltodextrinas e Sua Aplicação na Microencapsulação de Compostos Alimentícios por Spray Drying. *Revista Ciências Exatas e Naturais*, v. 16, n. 1, p. 111–126, 2014.

SILVA, V. M.; VIEIRA, G. S.; HUBINGER, M. D. Influence of different combinations of

wall materials and homogenisation pressure on the microencapsulation of green coffee oil by spray drying. *Food Research International*, v. 61, p. 132–143, 2014.

SOOTTITANTAWAT, APINAN; PEIGNEY, JULIEN; UEKAJI, YUKIKO; FURUTA, HIDEFUMI; OHGAWARA, MASAOKI; LINKO, P. Structural analysis of spray-dried powders by confocal laser scanning microscopy. *Asia-pacific Journal of Chemical Engineering*, n. 2, p. 41–46, 2007.

SIQUEIRA, A. P. S; PACHEDO, M. T. B.; NAVES, M. M. V. Nutritional quality and bioactive compounds of partially defatted baru almond flour. *Food Science Technology*, v. 35, n. 1, p. 127–132, 2015.

SIQUEIRA, E. M. de A. *et al.* Consumption of baru seeds [*Dipteryx alata* Vog.], a Brazilian savanna nut, prevents iron-induced oxidative stress in rats. *Food Research International*, v. 45, n. 1, p. 427–433, 2012.

SMITH, S. A.; KING, R. E.; MIN, D. B. Oxidative and thermal stabilities of genetically modified high oleic sunflower oil. *Food Chemistry*, v. 102, n. 4, p. 1208–1213, 2007.

SOOTTITANTAWAT, A. *et al.* Microencapsulation by spray drying: Influence of emulsion size on the retention of volatile compounds. *Journal of Food Science*, v. 68, n. 7, p. 2256–2262, 2003.

SOOTTITANTAWAT, A. *et al.* Influence of emulsion and powder size on the stability of encapsulated D-limonene by spray drying. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v. 6, n. 1, p. 107–114, 2005.

SOUZA, P. L. C. de. Qualidade de granola elaborada com passas de caju-do-cerrado e amêndoa de baru. *Universidade Federal de Goiás*, 85 f. 2011.

SOUZA, R. G. M. Efeito do consumo da amêndoa de baru associado à prescrição normocalórica sobre a composição corporal, perfil lipídico e atividade de enzimas antioxidantes em mulheres com excesso de peso. *Universidade Federal de Goiás*, 126 f; 2014.

SZAFRAN, Z.; PIKE, R.; SINGH, M. *Microscale Inorganic Chemistry - A Comprehensive Laboratory Experience*. 1. ed. Londres: John Wiley & Sons Inc.,

1991.

TAN, L. H.; CHAN, L. W.; HENG, P. W. S. Effect of oil loading on microspheres produced by spray drying. *Journal of Microencapsulation*, v. 22, n. 3, p. 253–259, 2005.

TAKEMOTO, E. *et al.* Composição química da semente e do óleo de baru (*Dipteryx alata* Vog.) nativo do Município de Pirenópolis, Estado de Goiás. *Revista. Instituto Adolfo Lutz*, v. 60, n. 2, p. 113–117, 2001.

THEVENET, F. Acacia Gums - Stabilizers for Flavour Encapsulation. *Flavor Encapsulation*, p. 37–44, 1988.

TOGASHI, M.; SGARBIERI, V. C. Caracterização química parcial do fruto do baru (*Dipteryx alata*, Vog.). *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 14, n. 11, p. 85–94, 1994.

TOLUN, A.; ALTINTAS, Z.; ARTIK, N. Microencapsulation of grape polyphenols using maltodextrin and gum arabic as two alternative coating materials: Development and characterization. *Journal of Biotechnology*, v. 239, p. 23–33, 2016.

TONON, R. V. Secagem por atomização do suco de açaí: Influência das variáveis de processo, qualidade e estabilidade do produto. *Univeridade Estadual de Campinas*, 242 f. 2009.

TONON, R. V. *et al.* Water sorption and glass transition temperature of spray dried açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) juice. *Journal of Food Engineering*, v. 94, n. 3–4, p. 215–221, 2009.

TONON, R. V.; GROSSO, C. R. F.; HUBINGER, M. D. Influence of emulsion composition and inlet air temperature on the microencapsulation of flaxseed oil by spray drying. *Food Research International*, v. 44, n. 1, p. 282–289, 2011.

TONON, R. V.; FREITAS, S. S.; HUBINGER, M. D. Spray drying of açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) juice: Effect of inlet air temperature and type of carrier agent. *Journal of Food Processing and Preservation*, v. 35, n. 5, p. 691–700, 2011.

VENKATACHALAM M, SATHE SK. Val bean (*Lablab purpureus* L.) proteins: composition and biochemical properties. *J. Sci Food Agric* 87: 1539–1549, 2007.

VERA, R. *et al.* Características químicas de amêndoas de barueiros (*Dipteryx alata* Vog.) de ocorrência natural no cerrado do estado de Goiás, Brasil. *Revista Brasileira de Fruticultura*, v. 31, n. 1, p. 112–118, 2009.

WEISS, C.; SANTOS, M. A logística de distribuição e perdas ao longo da cadeia produtiva das frutas frescas. *IX Congresso Virtual Brasileiro*, 2012.

WILLIAMS, M. A. Recovery of oils and fats from oilseeds and fatty materials. *In book: Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 2005.

ZHANG *et al.* Effect of Storage Condition on Oil Oxidation of Flat-European Hybrid Hazelnut. *Journal of Oleo Science*, v. 68, n. 10, p. 939-950, 2019.