UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus de São José do Rio Preto

Caroline Gregoli Fuzetti

Secagem por *spray drying* do corante natural azul de flores comestíveis da ervilha borboleta (*Clitoria ternatea* L.) com diferentes agentes carreadores

São José do Rio Preto
2020

Caroline Gregoli Fuzetti

Secagem por *spray drying* do corante natural azul de flores comestíveis da ervilha borboleta (*Clitoria ternatea L.*) com diferentes agentes carreadores

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CNPq

Orientadora: Profª. Drª. Vânia Regina Nicoletti

São José do Rio Preto
2020

F996s

Fuzetti, Caroline Gregoli

Secagem por spray drying do corante natural azul de flores comestíveis da ervilha borboleta (*Clitoria ternatea L.*) com diferentes agentes carreadores / Caroline Gregoli Fuzetti. -- São José do Rio Preto, 2020

94 f. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientadora: Vânia Regina Nicoletti

1. Secagem em spray. 2. Flores. 3. Extratos vegetais. 4. Antocianinas. 5. Biopolímeros. I. Título.

Caroline Gregoli Fuzetti

Secagem por *spray drying* do corante natural azul de flores comestíveis da ervilha borboleta (*Clitoria ternatea L.*) com diferentes agentes carreadores

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CNPq

Comissão Examinadora

Profª. Drª. Vânia Regina Nicoletti
UNESP/IBILCE - São José do Rio Preto
Orientadora

Profª. Drª. Ana Carolina Conti e Silva
UNESP/IBILCE - São José do Rio Preto

Prof. Dr. Maurício Bonatto Machado de Castilhos
UEMG - Frutal

São José do Rio Preto
27 de fevereiro de 2020

Dedico este trabalho...

À minha família e amigos

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por todos os dias me abençoar e possibilitar a realização do mestrado em minha vida.

A minha família, por sempre incentivar os meus estudos e por todo o suporte sempre.

A Professora Vania, pelas dicas, por toda paciência, parceria, orientação e compreensão que teve comigo, sua ajuda foi fundamental para que pudesse chegar até aqui.

Aos amigos de laboratório e faculdade, em especial Márcio, Adilson, Rodrigo, Maria Júlia, Bianca, Eduardo e Anteia, pela convivência, paciência e companheirismo, momentos de alegria e descontração.

Aos Professores Ana Carolina e Maurício, membros da banca, que se dispuseram a colaborar com o meu trabalho. Aos Professores Marília e Roger, que também se disponibilizaram como suplentes.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro.

Por fim, agradeço a todos os Professores, pelos conhecimentos transmitidos e ao DETA/Unesp, que disponibiliza espaço, equipamentos e material para a realização dos trabalhos de pesquisa.

“Eu asseguro que, se vocês tiverem fé do tamanho de um grão de mostarda, poderão dizer a este monte: “Vá daqui para lá”, e ele irá. Nada será impossível para vocês...”

A Bíblia (MATEUS, 17:20)

RESUMO

Os pigmentos naturais obtidos de plantas são de crescente interesse como substitutos aos corantes sintéticos. As flores comestíveis possuem cores ricas e compostos com propriedades funcionais. As flores da ervilha borboleta azul (*Clitoria ternatea* L.) têm sido tradicionalmente usadas como corantes em alimentos, além de serem fontes de antocianinas e outros flavonóides com valores medicinais, principalmente antioxidantes. O encapsulamento visa preservar os pigmentos naturais de fatores que podem degradá-los. Com base nessas considerações, este trabalho teve como objetivo transformar o extrato líquido obtido das flores da ervilha-borboleta em pó através do processo de secagem por *spray drying*, utilizando maltodextrina, fécula de mandioca e gelatina como agentes carreadores, obtendo um produto pronto para uso, fácil de manusear e com prazo de validade elevado. Foi estudada a reologia das formulações antes da realização da secagem. A formulação contendo apenas maltodextrina e o extrato apresentaram comportamento reológico Newtoniano, sendo que a formulação com fécula de mandioca/maltodextrina apresentou melhor ajuste ao modelo Lei da Potência e a de gelatina/maltodextrina foi ajustada ao modelo de Herschel-Bulkley. As condições selecionadas para secagem do extrato foram: temperatura de entrada do ar de 140 ºC, fluxo de ar de 742 L/h, vazão de alimentação de 5 mL/min e 20% de carreadores nas formulações, sendo a formulação MD constituída por 20% de maltodextrina pura, a formulação FMD por 1% de fécula de mandioca e 19% de maltodextrina, e a formulação GMD por 5% de gelatina e 15% de maltodextrina. Os pós produzidos foram avaliados quanto às suas características físico-químicas e colorimétricas, resultando em alta retenção de antocianinas (> 90%), boa solubilidade (em torno de 99%), baixa umidade (< 5%) e boas propriedades de recontituição, com atributos de cor muito semelhantes ao extrato original em diferentes pHs. As formulações combinadas de gelatina-maltodextrina resultaram em pós com as melhores características físico-químicas e morfológicas, além de melhor preservação da cor. Foi avaliado o comportamento de sorção de água dos pós e as isotermas foram classificadas como tipo III, sendo que ao modelo de GAB apresentou bom ajuste aos dados experimentais. Por fim, a estabilidade dos pós ao armazenamento foi avaliada ao longo de 60 dias, durante os quais os pós mantiveram suas características de cor preservadas.

Palavras-chave: Pigmentos naturais. *Spray drying*. Antocianinas. Maltodextrina. Fécula de mandioca. Gelatina.

ABSTRACT

Natural pigments obtained from plants are of increasing interest as substitutes for synthetic dyes. Edible flowers have rich colors and compounds with functional properties. The flowers of the blue butterfly pea (*Clitoria ternatea* L.) have traditionally been used as dyes in foods, in addition to being sources of anthocyanins and other flavonoids with medicinal values, mainly antioxidants. Encapsulation aims to preserve natural pigments from factors that can degrade them. Based on these considerations, this work aimed to transform the liquid extract obtained from flowers of the butterfly pea into powder through the spray drying process, using maltodextrin, cassava starch and gelatin as carrier agents, obtaining a ready-to-use product easy to handle and with a long shelf life. The rheology of the formulations was studied before drying. The formulation containing only maltodextrin and the extract showed Newtonian rheological behavior, and the formulation with cassava starch / maltodextrin showed a better fit to the Power Law model and the gelatin/maltodextrin model was adjusted to the Herschel-Bulkley model. The selected conditions for drying the extract were: air inlet temperature of 140 ºC, air flow of 742 L / h, feed flow of 5 mL / min and 20% carriers in the formulations, with the formulation MD consisting of 20 % pure maltodextrin, the FMD formulation with 1% cassava starch and 19% maltodextrin, and the GMD formulation with 5% gelatin and 15% maltodextrin. The powders produced were evaluated for their physical-chemical and colorimetric characteristics, resulting in high anthocyanin retention (> 90%), good solubility (around 99%), low humidity (<5%) and good reconstitution properties, with color attributes very similar to the original extract at different pHs. The combined formulations of gelatin-maltodextrin resulted in powders with the best physical-chemical and morphological characteristics, in addition to better color preservation. The water sorption behavior of the powders was evaluated and the isotherms were classified as type III, with the GAB model presenting a good fit the experimental data. Finally, the stability of the powders on storage was evaluated over 60 days, during which the powders maintained their preserved color characteristics.

Keywords: Natural dyes. *Spray drying*. Anthocyanins. Maltodextrin. Cassava starch. Gelatin.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Espaço de cor CIE Lab. **19**

Figura 2. Estrutura química de alguns corantes classe azo. **21**

Figura 3. Estrutura química das seis antocianinas 3-glicosídeo mais comuns.. ..... **22**

Figura 4. Espectros de antocianinas de rabanete (pelargoidina-3-soforosídeo-5-glicosídeo) em tampão pH 1 e pH 4,5. ..... **23**

Figura 5. Transformações estruturais das antocianinas em função do pH. **23**

Figura 6. Exemplos de flores comestíveis: (1) *Ageratum houstonianum*, (2) *Antirrhinum majus*, (3) *Begonia semperflorens*, (4) *Borago officinalis*, (5) *Calendula officinalis*, (6) *Dianthus* × *barbatus*, (7) *Fuchsia hybrid*, (8) *Pelargonium peltatum*, (9) *Petunia* × *hybrid*, (10) *Tagetes erecta*, (11) *Tropaeolum majus*, (12) *Viola* × *wittrockiana*.. ..... **25**

Figura 7. Cores encontradas nas flores da *C. ternatea* **27**

Figura 8. Antocianinas e flavonoides (pmol/mg pétala fresca) das flores da *C. ternatea*. **28**

Figura 9. Princípio de operação de um secador por *spray drying*. **30**

Figura 10. Tipos de isotermas de sorção descritos por Brunauer **34**

Figura 11. Preparo das formulações contendo maltodextrina (MD), fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) e gelatina/maltodextrina (GMD). **36**

Figura 12. Processo de obtenção dos extratos das flores. **46**

Figura 13. Viscosidade aparente do extrato das flores da ervilha-borboleta (■) e das formulações com maltodextrina (MD) (▼), fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) (●) e gelatina/maltodextrina (GMD) (▲) **49**

Figura 14. Pós obtidos do extrato das flores da ervilha-borboleta produzidos por *spray drying* utilizando maltodextrina (MD), fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) e gelatina/maltodextrina (GMD) como agentes carreadores. **54**

Figura 15. Microscopias dos pós obtidos do extrato das flores da ervilha-borboleta produzidos por *spray drying* utilizando maltodextrina (MD) (a, d, g), fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) (b, e, h) e gelatina/maltodextrina (GMD) (c, f, i) como agentes carreadores, com ampliação de 500x, 5000x e 10.000x. **55**

Figura 16. Escala de cores para o extrato original das flores da ervilha-borboleta e pós reconstituídos após secagem por *spray drying*, produzidos com maltodextrina (MD), fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) e gelatina/maltodextrina (GMD) em diferentes valores de pH **57**

Figura 17. Isotermas de sorção do extrato das flores de ervilha-borboleta em pó (a) maltodextrina (MD); (b) fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) e (c) gelatina/maltodextrina (GMD) a 25 ºC, incluindo o ajuste do modelo GAB. **61**

Figura 18. Aspecto das amostras em pó maltodextrina (MD), fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) e gelatina/maltodextrina (GMD) armazenadas a 25ºC em diferentes umidades relativas. **63**

Figura 19. Higroscopicidade dos pós maltodextrina (MD) (■), fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) (▲) e gelatina/maltodextrina (GMD) (●) ao longo do armazenamento t = 0 a t = 60 dias (25 ºC / UR 33%). **64**

Figura 20. Aspecto dos pós formulados com maltodextrina (MD), fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) e gelatina/maltodextrina (GMD) ao longo do armazenamento **67**

Figura 1A. Condições de secagem insatisfatórias com fécula de mandioca (F) e gelatina (G). **83**

Figura 2A. Pós das formulações MD, FMD e GMD, nas temperaturas de 140ºC e 160ºC **88**

Figura 3A. Diagrama para localização do hue (º) **90**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Modelos utilizados para descrever o comportamento reológico de fluidos **33**

Tabela 2. Composição das formulações contendo maltodextrina (MD), fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) e gelatina/maltodextrina (GMD) **36**

Tabela 3. Caracterização das matérias-primas (média ± DP). **44**

Tabela 4. Parâmetros de cor e antocianinas monoméricas totais (AT) dos extratos em diferentes concentrações. **46**

Tabela 5. Parâmetros reológicos do extrato das flores da ervilha-borboleta e das formulações com maltodextrina (MD), fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) e gelatina/maltodextrina (GMD). **48**

Tabela 6. Propriedades físico-químicas do extrato das flores da ervilha-borboleta seco por *spray drying* com maltodextrina (MD), fécula de mandioca/malttodextrina (FMD) e gelatina/maltodextrina (GMD) como agentes carreadores (média ± DP)*. **52**

Tabela 7. Variação do hue (º) do extrato líquido original das flores da ervilha-borboleta e dos pós reconstituídos após a secagem por *spray drying* produzidos com maltodextrina (MD), fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) e gelatina/maltodextrina (GMD) em diferentes valores de pH (média ± DP)* **58**

Tabela 8. Dados experimentais para a umidade de equilíbrio das amostras MD, FMD e GMD. **60**

Tabela 9. Parâmetros para o modelo de GAB ajustado às isotermas de sorção de água das amostras em pó maltodextrina (MD), fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) e gelatina/maltodextrina (GMD) a 25 ºC. **62**

Tabela 10. Conteúdo de antocianinas totais para as formulações em pó com maltodextrina (MD), fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) e gelatina/maltodextrina (GMD) durante o armazenamento (média ± DP)*. **65**

Tabela 11. Variação do hue (º) dos pós produzidos com maltodextrina (MD), fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) e gelatina/maltodextrina (GMD) ao longo do tempo de armazenamento (média ± DP)* **66**

Tabela 1A. Rendimento de processo em função da temperatura usando maltodextrina como agente carreador (formulação MD) **82**

Tabela 2A. Rendimento de processo em função da temperatura para as formulações fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) e gelatina/maltodextrina (GMD) **83**

Tabela 3A. Rendimento, umidade, solubilidade, higroscopicidade, antocianinas totais e retenção de antocianinas para os pós obtidos (média ± DP)* **84**

Tabela 4A. Parâmetros de cor para os pós com formulações MD, FMD e GMD (média ± DP)* **88**

Tabela 1B. Dados colorimétricos obtidos para o extrato líquido em diferentes pHs (média ± DP) **91**

Tabela 2B. Dados colorimétricos obtidos para os pós da formulação (MD) reconstituídos em diferentes pHs (média ± DP) **91**

Tabela 3B. Dados colorimétricos obtidos para os pós da formulação (FMD) reconstituídos em diferentes pHs (média ± DP) **92**

Tabela 4B. Dados colorimétricos obtidos para os pós da formulação (GMD) reconstituídos em diferentes pHs (média ± DP) **92**

Tabela 5B. Dados colorimétricos obtidos para os pós da formulação (MD) ao longo do armazenamento (média ± DP) **93**

Tabela 6B. D Dados colorimétricos obtidos para os pós da formulação (FMD) ao longo do armazenamento (média ± DP) **93**

Tabela 7B. D Dados colorimétricos obtidos para os pós da formulação (GMD) ao longo do armazenamento (média ± DP) **94**

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO **15**
2 OBJETIVOS **17**
2.1 Objetivos específicos 17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **18**
3.1 Cor 18
3.1.1 Quantificação da cor 18
3.2 Corantes 19
3.3 Pigmentos naturais 21
3.3.1 Antocianinas 22
3.4 Flores comestíveis 24
3.4.1 PANCs: Plantas Alimentícias Não-Convencionais 25
3.4.1.1 *Clitoria ternatea* L. 26
3.5 Microencapsulação 29
3.5.1 Secagem por atomização (*spray drying*) 29
3.5.2 Agentes carreadores 30
3.5.2.1 Maltodextrinas 31
3.5.2.2 Gelatina 31
3.5.2.3 Fécula de mandioca 32
3.5.3 Reologia 33
3.5.4 Isotermas de sorção de água 34
4 MATERIAIS E MÉTODOS **35**
4.1 Materiais 35
4.2 Métodos 35
4.2.1 Produção do extrato das flores da *Clitoria ternatea* L. 35
4.2.2 Formulação dos extratos para secagem 35
4.2.3 Viscosidade das misturas extrato/carreadores 37
4.2.4 Produção dos pós 37

4.2.5 Caracterização das matérias-primas 38
4.2.6 Caracterização dos pós 38
4.2.6.1 Rendimento de processo 38
4.2.6.2 Umidade - Método AOAC 926.12..... 38
4.2.6.3 Solubilidade 39
4.2.6.4 Higroscopicidade 39
4.2.6.5 Atividade de água 39
4.2.6.6 Ângulo de contato 40
4.2.6.7 Antocianinas totais 40
4.2.6.8 Reconstituição dos pós 41
4.2.6.9 Retenção de antocianinas 41
4.2.6.10 Avaliação colorimétrica 41
4.2.6.11 Avaliação colorimétrica do extrato líquido e pós reconstituídos em diferentes pHs . 42
4.2.6.12 Morfologia das partículas 42
4.2.6.13 Isotermas de sorção de água 42
4.2.6.14 Estabilidade ao armazenamento 43
4.2.6.15 Análise estatística 43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 44
5.1 Caracterização das matérias-primas 44
5.2 Extração e padronização do extrato 45
5.3 Viscosidade das misturas extrato/carreadores 48
5.4 Secagem do extrato das flores da *C. ternatea* por *spray drying* 50
5.4.1 Rendimento de secagem 50
5.4.2 Propriedade físico-químicas das formulações em pó 51
5.4.3 Retenção de antocianinas 53
5.4.4 Avaliação colorimétrica 53
5.4.5 Morfologia das partículas 54
5.4.6 Prorpiedades colorimétricas do extrato líquido e pós reconstituídos em diferentes pHs 56
5.5 Isotermas de sorção de água 60

5.6 Estabilidade ao armazenamento 63
5.6.1 Higroscopicidade..... 63
5.6.2 Antocianinas totais 64
5.6.3 Avaliação colorimétrica..... 65
6 CONCLUSÃO..... 68
REFERÊNCIAS..... 69
APÊNDICE A – TESTES PRELIMINARES 81
APÊNDICE B – TABELAS DE DADOS COLORIMÉTRICOS..... 91

1 INTRODUÇÃO

As cores têm sido amplamente utilizadas por indústrias de diversos segmentos como têxteis, alimentos, cosméticos, pintura e produtos farmacêuticos, desempenhando um papel importante no fornecimento de produtos mais atrativos aos consumidores (PARMAR; SINGH, 2018). Na indústria alimentícia a cor é um dos atributos mais utilizados para a avaliação da qualidade, pois o visual do produto é um fator essencial de aceitabilidade. No início do século XIX, com a Revolução Industrial, a química sintética - baseada na descoberta de novos elementos químicos e na síntese orgânica complexa - revolucionou o campo dos pigmentos, produzindo milhares de cores utilizadas em uma ampla variedade de indústrias (DIACU, 2016).

Por outro lado, o uso de corantes sintéticos tem sido associado a efeitos prejudiciais ao meio ambiente, problemas alérgicos, tóxicos e carcinogênicos para a saúde, surgindo a necessidade de produtos naturais e ecologicamente corretos que possam substituí-los (SHAHID; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, 2013). Preocupações do público em geral, organismos reguladores e da indústria de alimentos sobre a segurança desses aditivos impulsionam a avaliação de riscos potenciais para populações específicas, como as crianças (CORRADINI, 2018).

Na indústria de alimentos, quando os produtos precisam ser coloridos, na maioria das vezes são coloridos artificialmente. Por esse motivo, os pigmentos naturais obtidos de plantas são de crescente interesse como substitutos para corantes sintéticos na indústria alimentícia e farmacêutica (VILLAÑO; GARCIA-VIGUERA; MENA, 2016), pois agregam valor ao produto, possuem efeitos positivos na saúde, são renováveis, sustentáveis e utilizados desde a antiguidade na coloração de produtos têxteis, alimentos e cosméticos (KADOLPH, 2008).

Atualmente, a indústria de alimentos à base de plantas está se expandindo através do desenvolvimento de produtos inovadores usando flores comestíveis (GOSTIN; WAISUNDARA, 2019) e a atenção aumentou em relação à sua possível aplicação como pigmentos naturais. Por muitos séculos, as flores comestíveis têm sido consumidas na dieta humana. Suas cores ricas contribuem para a saúde, uma vez que são associadas à presença de compostos com atividade antioxidante e, com o aumento das investigações sobre suas propriedades funcionais, o consumo das flores comestíveis tem ganhado popularidade (CHITRAKAR; ZHANG; BHANDARI, 2019; MLCEK; ROP, 2011; KOPEC; BALIK, 2008).

A cor é uma importante propriedade sensorial das flores comestíveis, sendo determinada por compostos químicos como os carotenoides e as antocianinas, sendo que o aumento do teor de antocianinas das flores é correlacionado com altos níveis de flavonoides e atividade

antioxidante (MLCEK; ROP, 2011; FRIEDMAN et al; 2010). No extremo oriente, as flores comestíveis são frequentemente utilizadas em diversos pratos, doces e salgados, bolos e chás. Algumas receitas especificamente incluem flores por sua função culinária, estética e propriedades terapêuticas (ZENG et al., 2014; ALZOREKY; NAKAHARA, 2003).

As flores azuis da ervilha borboleta (*Clitoria ternatea* L.) são comumente usadas na medicina ayurvédica indiana e como corantes naturais em alimentos e bebidas por todo o mundo (PASUKAMONSET; KWON; ADISAKWATTANA, 2016). Além disso, as pétalas das flores representam uma fonte de antocianinas e outros flavonoides que podem ter valores nutracêuticos, especialmente como antioxidantes (KAZUMA; NODA; SUZUKI, 2003). Vários estudos avaliaram os efeitos das flores da ervilha borboleta para a saúde, incluindo estudos *in vitro* e em animais (PASUKAMONSET; KWON; ADISAKWATTANA, 2016; PHRUEKSANAN; YIBCHOK-ANUN; ADISAKWATTANA, 2014). A conversão do extrato líquido da flor em um corante natural em pó é conveniente, resultando em um produto pronto para uso, fácil de manusear e com maior prazo de validade (SITI AZIMA; NORIHAM; MANSHOOR, 2017).

Com base nas considerações acima, o objetivo deste projeto foi estudar a secagem do extrato das flores da ervilha borboleta por *spray drying*, utilizando maltodextrina, fécula de mandioca e gelatina como agentes carreadores, quantificar as substâncias bioativas presentes (antocianinas totais) e obter um produto em pó de coloração azul com boa estabilidade em relação às alterações físico-químicas, contribuindo para a popularização das possibilidades de seu uso na alimentação e como alternativa para o uso de corantes sintéticos.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste projeto foi a produção em pó do extrato líquido das flores da ervilha borboleta (*Clitoria ternatea L.*) pelo processo de secagem por atomização (*spray drying*), utilizando maltodextrina, fécula de mandioca e gelatina como agentes carreadores, possibilitando a aplicação como corante natural azul em alimentos.

2.1 Objetivos específicos

- Estabelecer o método de extração e padronizar a concentração do extrato inicial;
- Produzir um pó a partir do extrato pelo processo de secagem por *spray drying* e estudar a influência dos materiais (maltodextrina, fécula de mandioca e gelatina) sobre o processo e sobre as propriedades físico-químicas das partículas produzidas;
- Caracterizar as partículas produzidas por meio de análises físico-químicas de: umidade, rendimento de processo, higroscopicidade, aW, solubilidade, ângulo de contato, cor, antocianinas totais, retenção de antocianinas e morfologia;
- Comparar as propriedades colorimétricas do extrato original e dos pós reconstituídos;
- Estudar o comportamento de sorção dos pós;
- Avaliar a estabilidade dos pós ao armazenamento com determinação do conteúdo de antocianinas totais, avaliação da cor e higroscopicidade ao longo do tempo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Cor

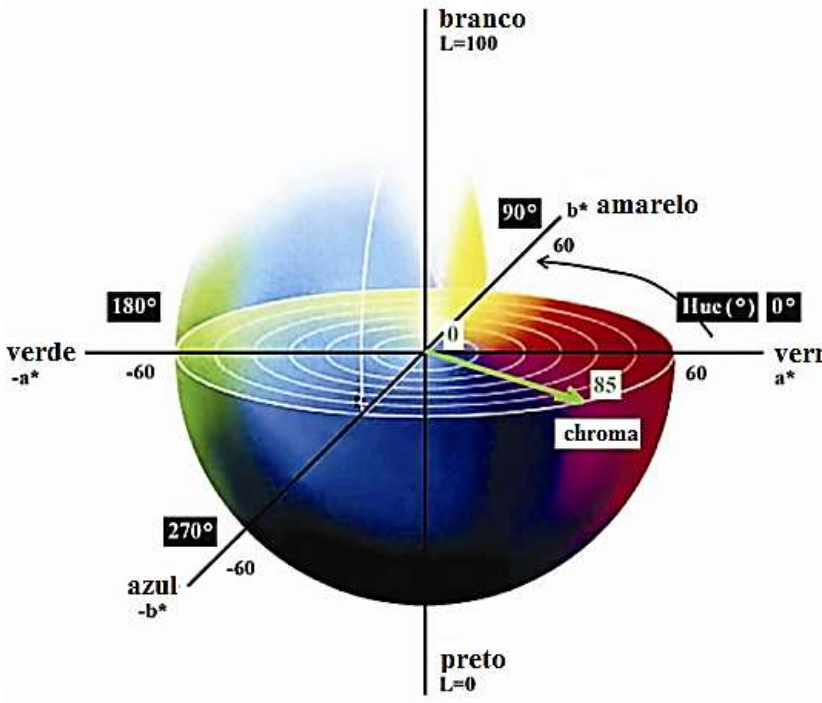
A cor é um fenômeno de percepção, mensurável em termos de intensidade e comprimento de onda, que depende do observador e das condições em que é observada. Um objeto torna-se visível apenas quando uma fonte luminosa atinge sua superfície (SAHIN; SUMNU, 2006). A luz atravessa os meios ópticos atingindo a retina, onde se inicia a codificação da informação, o processamento neural e a percepção da cor (BACHHAUS, 1998).

Os órgãos dos sentidos do ser humano captam cerca de 87% de suas percepções pela visão, 9% pela audição e os 4% restantes por meio do olfato, do paladar e do tato (CONSTANT; STRINGHETA; SAIDI, 2002). A percepção visual, de acordo com o fisiologista alemão Ewald Hering (1874) é formada por seis cores elementares: vermelho, verde, amarelo, azul, branco e preto. Dessa forma, a cor é um fator importante para a seleção do produto final (BOO; HEO; GORINSTEIN, 2012), pois a aparência do alimento é o primeiro parâmetro de qualidade avaliado pelos consumidores, podendo estar correlacionada com atributos sensoriais e nutricionais do mesmo (PATHARE; OPARA; AL-SAID, 2013).

3.1.1 Quantificação da cor

A cor de um material pode ser descrita por vários sistemas de coordenadas de cores. O Hunter Lab, desenvolvido em 1948 e o CIE Lab, criado em 1976, são alguns dos mais populares espaços de cor utilizados frequentemente pela indústria de alimentos (PATHARE; OPARA; AL-SAID, 2013). O Hunter Lab e o CIE Lab medem a claridade L* e as coordenadas de cor a* e b*. O parâmetro a* assume valores positivos para cores vermelhas e negativos para o verde, enquanto b* apresenta valores positivos para o amarelo e negativos para o azul. A medida de luminosidade L* é uma propriedade da cor em uma escala entre branco e preto (GRANATO; MASSON, 2010). O croma (C*) é utilizado para medir a intensidade da cor. O ângulo de tonalidade hue (h^o) é considerado um atributo qualitativo que define a tonalidade de cor do objeto (avermelhado, esverdeado, etc) e está relacionado com os valores de absorbância em diferentes comprimentos de onda. Um ângulo de 0^o ou 360^o representa o tom vermelho; enquanto 90^o, 180^o e 270^o representam os tons de amarelo, verde e azul, respectivamente (PATHARE; OPARA; AL-SAID, 2013; BARREIRO; MILANO; SANDOVAL 1997; LOPEZ et al., 1997) (Figura 1).

Figura 1. Espaço de cor CIE Lab.



Fonte: adaptado de MEUNIER et al., 2011.

3.2 Corantes

De acordo com a FDA (Food and Drug Administration - U.S.), os corantes são descritos como: "qualquer corante, pigmento ou substância que, quando adicionado ou aplicado em um alimento, medicamento ou cosmético, ou ao corpo humano, é capaz (isoladamente ou através de reações com outras substâncias) de conferir cor".

A Resolução CNNPA nº 44 (BRASIL, 1977) que estabelece as condições gerais de elaboração, classificação, apresentação, designação, composição e fatores essenciais de qualidade dos corantes empregados na produção de alimentos e bebidas, designou as seguintes definições:

(i) *Corante orgânico natural:* aquele obtido a partir de vegetal, ou eventualmente, de animal, cujo princípio corante tenha sido isolado com o emprego de processo tecnológico adequado.

(ii) *Corante orgânico sintético:* aquele obtido por síntese orgânica mediante o emprego de processo tecnológico adequado.

(iii) *Corante artificial:* é o corante orgânico sintético não encontrado em produtos naturais.

(iv) *Corante orgânico sintético idêntico ao natural:* é o corante orgânico sintético cuja estrutura química é semelhante à do princípio ativo isolado de corante orgânico natural.

(v) *Corante inorgânico:* aquele obtido a partir de substâncias minerais e submetido a processos de elaboração e purificação adequados a seu emprego em alimento.

(vi) *Caramelo:* o corante natural obtido pelo aquecimento de açúcares à temperatura superior ao ponto de fusão.

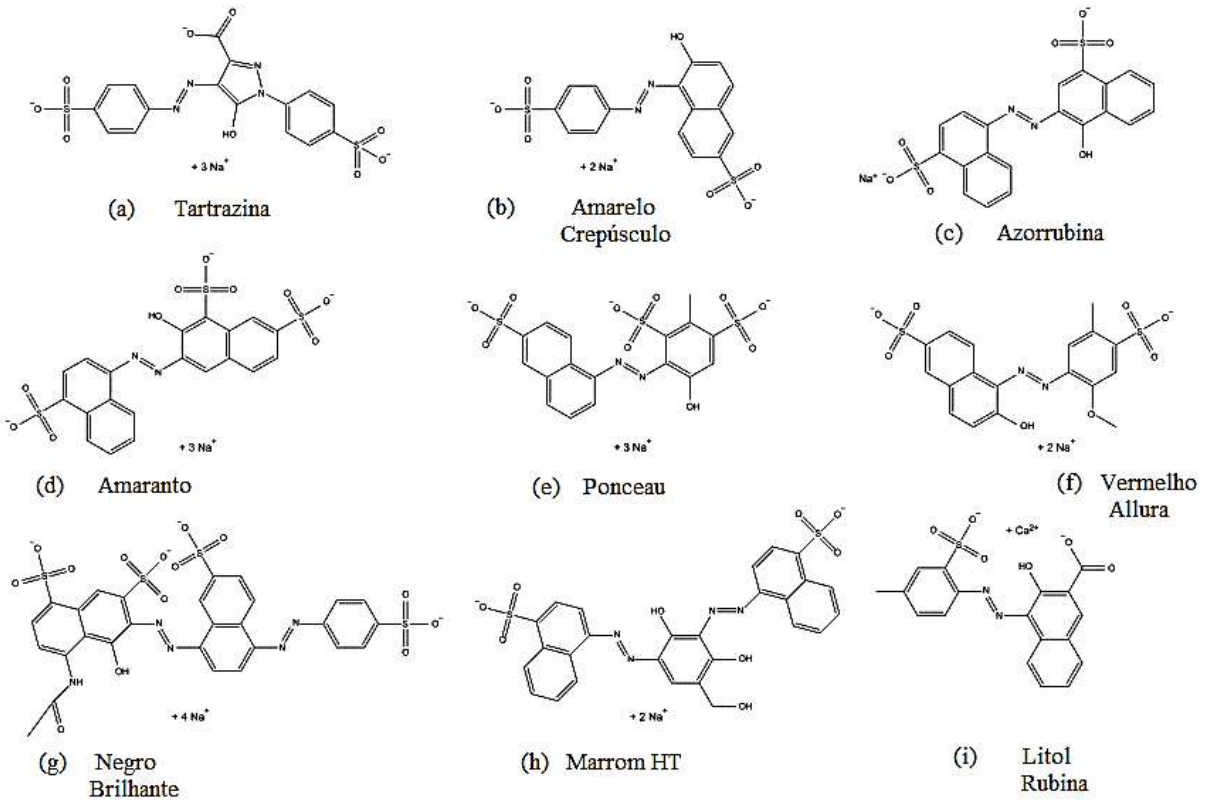
(vii) *Caramelo (processo amônia):* é o corante orgânico sintético idêntico ao natural obtido pelo processo amônia, desde que o teor de 4-metil, imidazol não exceda no mesmo a 200 mg/kg.

Os corantes artificiais destacam-se como a classe de aditivos mais utilizados pela indústria alimentícia e são os preferidos devido ao baixo preço, por fornecer uniformidade de cor e boa estabilidade durante o processamento e armazenamento do alimento (DIACU, 2016). O termo “sintético” ou “cor artificial” é aplicado a corantes que não são idênticos ao natural e foram obtidos por síntese química. Algumas das cores mais sintetizadas pela indústria para uso em alimentos são o vermelho (fornecido por corantes como o Vermelho Allura e Ponceau 4R), o amarelo (corantes Amarelo Crepúsculo e Tartrazina), e azul (corante Azul Brilhante e Indigotina) (CORRADINI, 2018). Alguns exemplos de uso frequente pela indústria são o Vermelho Allura, Azul Brilhante, Amarelo Crepúsculo e Amarelo Tartrazina, que representam 90% de todos os aditivos coloridos comercializados para consumo infantil (BATADA; JACOBSON, 2016).

Estudos relataram que os corantes sintéticos podem causar danos ao DNA, alergias, alterações hepáticas e renais, problemas comportamentais e distúrbios de atenção (principalmente em crianças), problemas respiratórios (asma) e problemas cardíacos, especialmente se os corantes da classe azo (Amarelo Tartrazina, Amarelo Crepúsculo, Vermelho Allura, Ponceau 4R, etc) estiverem presentes nos alimentos (DIACU, 2016). A quantidade dos corantes consumidos diariamente influencia a ocorrência de reações adversas, como alergias e intolerância alimentar. Por essa razão, extratos de frutas e vegetais têm sido alternativas para substituir os corantes artificiais (FEKETEA; TSABOURI, 2017).

Os corantes azóicos são sintetizados quimicamente e apresentam o grupo químico azo (N=N) em sua estrutura molecular, geralmente acoplado a dois sistemas aromáticos, que os classifica como corantes azo (KÖNIG, 2015). Exemplos de estruturas de alguns corantes classe azo podem ser encontrados na Figura 2.

Figura 2. Estrutura química de alguns corantes classe azo.



Fonte: adaptado de KÖNIG, 2015.

3.3 Pigmentos naturais

Durante as últimas décadas, a atenção dos pesquisadores tem aumentado em relação às possíveis aplicações dos pigmentos naturais. Algumas delas, incluem a coloração de alimentos, tecidos e material biológico, uso como indicadores de pH, aplicações nas indústrias farmacêutica e cosmética, roupas de proteção UV, dentre outras diversas aplicações (SHAHID; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, 2013).

Antocianinas, carotenoides, betalaínas e clorofilas são diferentes componentes que representam os pigmentos vegetais, responsáveis pela coloração das folhas, caule, raízes, flores e frutos das plantas (BOO; HEO; GORINSTEIN; 2012). Os pigmentos lipossolúveis são as clorofilas (verde) e carotenoides (amarelo, laranja e vermelho), enquanto as antocianinas (vermelho, azul), os flavonoides (amarelo) e betalaínas (vermelho) são solúveis em água (BARRETT; BEAULIEU; SHEWFELT, 2010).

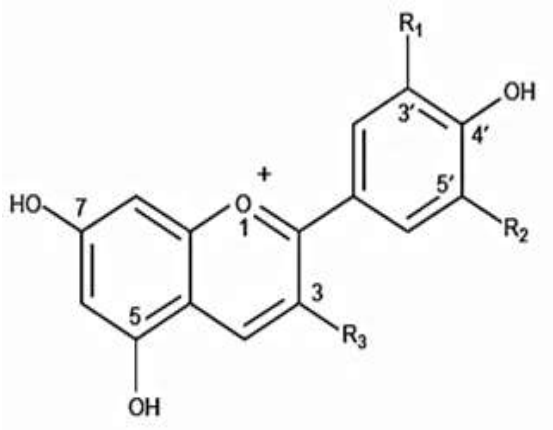
Os pigmentos dos alimentos podem auxiliar em diversas funções do organismo, reforçando as defesas do sistema imunológico, a renovação celular e formação dos ossos. O

licopeno presente nos alimentos vermelhos possui efeito antioxidante que atua na regulação dos batimentos cardíacos. O betacaroteno dos alimentos amarelos atua na manutenção de cabelos e tecidos, além de melhorar a visão. As antocianinas dos alimentos roxos e azuis auxiliam a transformação dos nutrientes em energia. As clorofilas possuem propriedades anticancerígenas e efeito desintoxicante nas células (ROCHA; REED, 2014).

3.3.1 Antocianinas

O crescimento da procura por alimentos coloridos naturalmente está aumentando o uso de antocianinas, que além de substituir os aditivos sintéticos apesentam atividades biológicas e fisiológicas contra o câncer, propriedades anti-inflamatórias, antioxidantes e cardioprotetoras (CHI et al., 2019). As antocianinas (do grego *anthos*, uma flor; e *kyanos*, azul escuro) representam o maior e mais importante grupo de pigmentos fenólicos hidrossolúveis encontrados em plantas (CAVALCANTI; MEIRELES, 2011), sendo responsáveis pela coloração de frutas, vegetais, grãos e flores, sendo formadas por duas ou três unidades químicas: uma base aglicona ou anel flavílio (antocianidina), açúcares e possivelmente, grupos orgânicos acilados (MOJICA; BERHOW; MEJIA, 2017). As antocianidinas mais encontradas frequentemente na natureza são: cianidina (50%), delfinidina (12%), pelargonidina (12%), peonidina (12%), petunidina (7%) e malvidina (7%). A forma 3-glicosídeo ocorre mais frequentemente que 3,5-diglicosídeo. (GIULIANI; CERRETANI; CICHELLI, 2016; BUENO et al., 2012) (Figura 3).

Figura 3. Estrutura química das seis antocianinas 3-glicosídeo mais comuns.

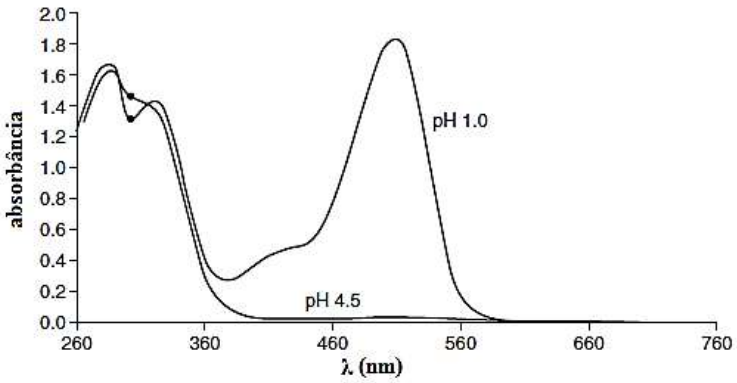


Antocianinas	R1	R2
Pelargonidina-3-glicosídeo	H	H
Peonidina-3-glicosídeo	OCH_3	H
Cianidina-3-glicosídeo	OH	H
Malvidina-3-glicosídeo	OCH_3	OCH_3
Petunidina-3-glicosídeo	OCH_3	OH
Delfinidina-3-glicosídeo	OH	OH

Fonte: adaptado de GIULIANI; CERRETANI; CICHELLI, 2016.

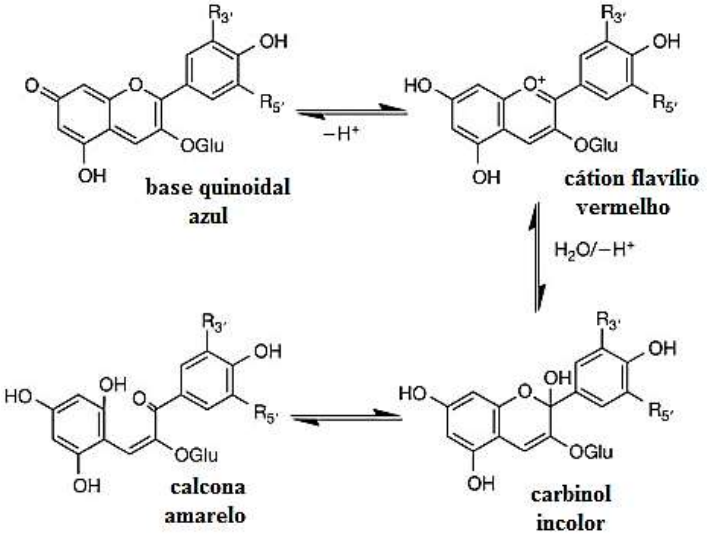
As antocianinas geralmente são estáveis na faixa de pH 1~ 4, apresentando degradação acima do pH 7. A transformação estrutural das antocianinas em função do pH se manifesta por diferentes espectros de absorção (Figura 4). No pH 1, a estrutura predominante é a do cátion flavílio, e as cores são vermelha e roxa, sendo que em pH 4, predominam bases quinoidais e a coloração se torna azul (Figura 5). Quanto maior a quantidade de grupos hidroxila, mais intensa será a coloração azul. (MOJICA; BERHOW; MEJIA, 2017; GIULIANI; CERRETANI; CICHELLI 2016).

Figura 4. Espectros de antocianinas de rabanete (pelargoidina-3-soforosídeo-5-glicosídeo) em tampão pH 1 e pH 4,5.



Fonte: adaptado de GIUSTI; WROLSTAD, 2001.

Figura 5. Transformações estruturais das antocianinas em função do pH.



Fonte: adaptado de VILLAÑO; GARCIA-VIGUERA; MENA, 2016.

As antocianinas são extremamente instáveis e afetadas facilmente por fatores como pH, luz, temperatura, enzimas, oxigênio, íons metálicos e diversos fatores ambientais (MOJICA; BERHOW; MEJIA, 2017). Assim, o encapsulamento visa preservar as antocianinas desses fatores, durante o processo e armazenamento (de MOURA et al., 2018).

Os métodos espectroscópicos vêm sendo utilizados para calcular a concentração total de antocianinas em sucos de frutas e em flores, sendo métodos confiáveis quando comparados com análises de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). O método do pH diferencial leva em consideração as transformações estruturais das antocianinas em função do pH. Este método é muito útil para medidas de estabilidade e medidas quantitativas (ALBARICI; VALETA; PESSOA, 2007).

3.4 Flores comestíveis

Desde os tempos antigos, as flores são consumidas pelos seres humanos em diferentes culturas como produtos medicinais ou funcionais, atuando com efeitos benéficos para a saúde humana (GONZÁLEZ-BARRIO et al., 2018).

A indústria de alimentos à base de plantas está atualmente em expansão através do desenvolvimento de produtos inovadores utilizando flores comestíveis. O aumento da demanda dos consumidores por alimentos saudáveis e naturais despertou o interesse dos cientistas pela procura de potenciais flores comestíveis que podem ser utilizadas em novos produtos alimentícios e bebidas (GOSTIN; WAISUNDARA, 2019).

As flores comestíveis estão sendo cada vez mais favorecidas pela culinária gourmet. Muitos restaurantes e estabelecimentos as utilizam como ingredientes em saladas, sopas, entradas, sobremesas e bebidas (KOU; TURNER; LUO, 2012).

No geral, a composição das flores comestíveis é semelhante à de outros alimentos vegetais, apresentando elevado conteúdo de água, baixos teores de gordura e proteína e diferentes conteúdos de carboidratos e minerais, algumas vitaminas e óleos essenciais, sendo a frutose o principal açúcar simples encontrado nas flores (GONZÁLEZ-BARRIO et al., 2018).

Possíveis fontes de flores comestíveis envolvem inflorescências de plantas frutíferas, vegetais, plantas medicinais e ornamentais, algumas listadas de nome comum são a rosa, tulipa, begônia, violeta, margarida e muitas outras espécies (MLCEK; ROP, 2011). Exemplos de algumas flores comestíveis podem ser vistos na Figura 6.

Figura 6. Exemplos de flores comestíveis: (1) *Ageratum houstonianum*, (2) *Antirrhinum majus*, (3) *Begonia semperflorens*, (4) *Borago officinalis*, (5) *Calendula officinalis*, (6) *Dianthus* × *barbatus*, (7) *Fuchsia hybrid*, (8) *Pelargonium peltatum*, (9) *Petunia* × *hybrid*, (10) *Tagetes erecta*, (11) *Tropaeolum majus*, (12) *Viola* × *wittrockiana*.

Fonte: adaptado de BENVENUTI; BORTOLOTTI; MAGGINI, 2016.

Além de conferir apelo visual, as flores são uma rica fonte de antioxidantes naturais, contendo compostos fenólicos, flavonoides e antocianinas (CHITRAKAR; ZHANG; BHANDARI, 2019). A presença desses compostos está fortemente relacionada à cor das flores, podendo atuar na prevenção de doenças crônicas degenerativas, diabetes e doenças cardiovasculares, bem como diferentes tipos de câncer, inibindo seu início e desenvolvimento (PIRES et al., 2018). Entretanto, suas investigações nutracêuticas só começaram recentemente (MLCK; ROP, 2011).

Assim, há muito a ser explorado, com relação à identificação e quantificação de compostos bioativos em flores comestíveis e à determinação da atividade antioxidante (VIEIRA, 2013).

3.4.1 PANCs: Plantas Alimentícias Não-Convencionais

A sigla PANC significa Plantas Alimentícias Não Convencionais e foi criada em 2008, no Brasil, pelo biólogo e professor Valdely Ferreira Kinupp. O termo se refere a todas as plantas que apresentam partes comestíveis, sendo elas cultivadas ou espontâneas, nativas ou exóticas, que não estão incluídas no cardápio brasileiro. O termo *Alimentícias* significa que são plantas usadas na alimentação, como verduras, hortaliças, frutas, castanhas, cereais e até mesmo

condimentos e corantes naturais. O termo *Não-Convencionais* significa que não são produzidas ou comercializadas em grande escala, cujo cultivo e uso podem cair no esquecimento (INSTITUTO KAIRÓS, 2017).

Em muitos países, os polifenóis das plantas comestíveis são utilizados em alimentos e bebidas como ingredientes funcionais devido à sua capacidade de prevenir ou retardar a progressão de uma ampla variedade de doenças (PASUKAMONSET; KWON; ADISAKWATTANA, 2016).

Desde a antiguidade, plantas alimentícias silvestres são coletadas por seres humanos como fonte de alimento, sendo muitas utilizadas na medicina tradicional, devido à presença de compostos biologicamente ativos. A Europa e particularmente a região do Mediterrâneo são conhecidas pelo consumo de plantas comestíveis nativas ou exóticas. Muitos estudos correlacionaram o aumento da longevidade e a redução de doenças cardiovasculares, câncer e doença de Alzheimer dos habitantes da região mediterrânica ao consumo de plantas comestíveis disponíveis na região (GUARRERA; SAVO, 2013).

3.4.1.1 *Clitoria ternatea* L.

A *Clitoria ternatea* L, conhecida por diversos nomes comuns como ervilha borboleta ou cunhã, é uma planta da família *Fabaceae* e está amplamente distribuída nas regiões tropicais da África, Ásia e América Central (ORAM, 1992). A leguminosa forrageira tropical de raízes profundas se propaga através de sementes, é tolerante a períodos de seca, podendo se desenvolver em localidades onde o regime pluvial é de apenas 380 mm/ano (BARROS; ROSSETTI; CARVALHO, 2004). No Brasil, a *C. ternatea* constitui uma das alternativas para suplementação alimentar dos rebanhos no semi-árido nordestino (de ARAÚJO et al., 1994).

Esta planta tem se destacado entre as plantas alimentícias não-convencionais por sua capacidade de adaptação a diferentes climas ao redor do mundo, por tolerar bem períodos de estiagem, por suas propriedades medicinais e utilização do extrato de suas flores como corante alimentício natural. Apesar desse potencial, são necessárias pesquisas mais aprofundadas para que se possa estimar o valor nutritivo dessa leguminosa, de forma mais precisa e exata (ABREU, 2012).

As pétalas das flores da *C. ternatea* são reconhecidas como uma boa fonte de antocianinas para a dieta, sendo utilizadas como corante natural em alimentos e bebidas por todo o mundo (PHRUEKSANAN; YIBCHOK-ANUN; ADISAKWATTANA, 2014; MUKHERJEE et al., 2008; GOMEZ; KALAMANI, 2003) e a sua composição (polifenóis,

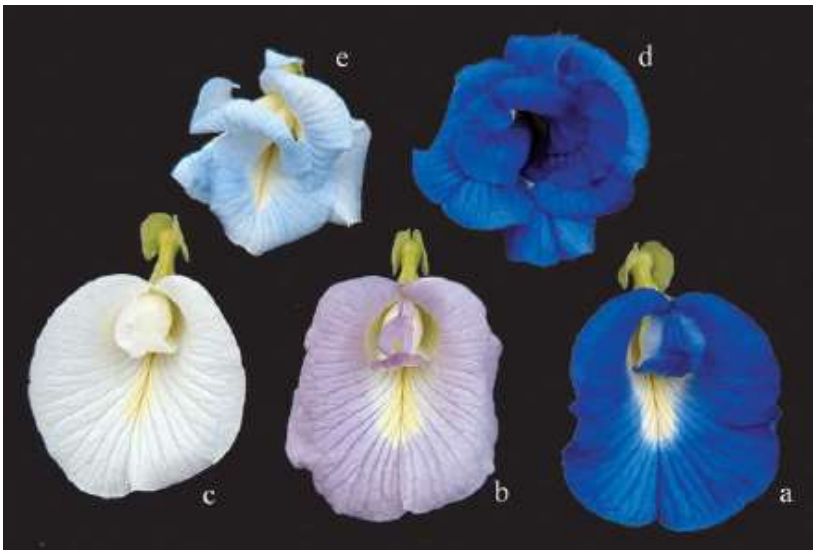
flavonoides e antocianinas) apresenta atividades profiláticas contra doenças como o câncer e diabetes, ações anti-inflamatórias, hepatoprotetoras e neuroprotetoras (MEHMOOD et al., 2019; RAGHU et al., 2017; NAIR et al., 2015; NITHIANANTHAM et al., 2013).

Recentemente, os extratos da *C. ternatea* estão sendo investigados por diversas áreas do conhecimento, incluindo estudos de composição físico-química (SITI AZIMA; NORIHAM; MANSHOOR, 2017; KAZUMA; NODA; SUZUKI, 2003; TERAHARA et al. 1990; TERAHARA et al. 1990), pesquisas com animais *in vivo (*PHRUEKSANAN; YIBCHOK-ANUN; ADISAKWATTANA, 2014; PARIMALADEVI; BOOMINATHAN; MANDAL, 2004; JAIN et al., 2003) e mais recentemente, na microencapsulação (PASUKAMONSET; KWON; ADISAKWATTANA, 2016).

Tal estudo do extrato das flores encapsulado pelo método de gelificação iônica utilizando alginato de sódio e cloreto de cálcio (PASUKAMONSET; KWON; ADISAKWATTANA, 2016) apresentou retenção significativa de polifenóis nas microesferas (eficiência de encapsulação de 74,97 ~ 84,83%), com aumento de atividade antioxidante e proteção dos compostos avaliados sob condições gastrointestinais de digestão simulada; demonstrando que a encapsulação aumenta a estabilidade térmica e atividade biológica do extrato, com possibilidade de aplicação das microesferas em sistemas de liberação.

De acordo com Kazuma; Noda; Suzuki (2003), a *C. ternatea* possui variedades com flores nas cores azul escura, azul clara, malva e branca. A Figura 7 apresenta alguns exemplos: (a) Wild-type (WB), (b) Mauve petal line (WM), (c) White petal line (WW), (d) ‘Double-blue’ e (e) Bud mutante (BM-1).

Figura 7. Cores encontradas nas flores da *C. ternatea.*



Fonte: KAZUMA; NODA; SUZUKI, 2003.

A variedade de cores encontradas nas flores se deve principalmente às estruturas químicas de diversas antocianinas que as compõem. Os principais compostos fenólicos isolados das flores de *C. ternatea* foram antocianinas ternatinas (antocianinas poli-aciladas): A1-A3; B1-B4; C1-C4 e D1-D3 (TERAHARA et al., 1996).

Investigando a relação entre a cor das pétalas com sua composição, os autores Kazuma; Noda; Suzuki (2003) avaliaram por HPLC as quantidades de antocianinas e flavonoides extraídos das pétalas das flores e detectaram um grupo de 15 ternatinas, em todas as variedades azuis: 'Double blue', Wild-type e Bud mutant. Para as flores brancas, não foram detectadas antocianinas. O conteúdo de antocianinas totais das variedades Wild-type e 'Double-blue' é cerca de 8~10 vezes maior do que o que foi reportado para a Bud mutante (Figura 8).

Figura 8. Antocianinas e flavonoides (pmol/mg pétala fresca) das flores da *C. ternatea*.

Compounds	Lines				
	'Double Blue' ($n=3$)	WB ($n=3$)	BM-1 ($n=3$)	WM ($n=6$)	WW ($n=3$)
Anthocyanins					
Delphinidin 3-(2″-rhamnosyl-6″-malonyl)glucoside (1)	n.d.[c]	n.d.	n.d.	142.7±23.4	n.d.
Delphinidin 3-(6″-malonyl)glucoside (2)	n.d.	n.d.	n.d.	1691.6±704.6	n.d.
Delphinidin 3-neohesperidoside (3)	n.d.	n.d.	n.d.	5.2±2.4	n.d.
Delphinidin 3-glucoside (4)	n.d.	n.d.	n.d.	51.5±24.5	n.d.
Ternatin A1	425.4±87.7	289.7±39.5	191.9±8.9	n.d.	n.d.
Ternatin A2	539.6±124.2	416.8±6.3	42.5±1.7	n.d.	n.d.
Ternatin A3	100.2±25.6	311.3±39.3	0.5±0.4	n.d.	n.d.
Ternatin B1	1544.5±281.0	769.5±27.2	277.4±7.7	n.d.	n.d.
Ternatin B2	999.4±254.4	928.8±51.7	52.1±1.0	n.d.	n.d.
Ternatin B3	444.8±105.6	295.5±16.4	42.1±17.3	n.d.	n.d.
Ternatin B4	111.9±36.3	302.1±46.3	2.1±0.2	n.d.	n.d.
Ternatin C1	160.7±65.0	157.3±9.2	11.5±0.7	n.d.	n.d.
Ternatin C2	81.7±29.6	71.6±4.1	12.2±1.5	n.d.	n.d.
Ternatin C3	14.4±25.2	104.4±4.3	n.d.	n.d.	n.d.
Ternatin C4	41.4±16.7	186.0±11.1	n.d.	n.d.	n.d.
Ternatin C5	16.5±13.5	71.1±24.3	n.d.	n.d.	n.d.
Ternatin D1	1630.6±338.8	750.7±31.3	57.8±3.4	n.d.	n.d.
Ternatin D2	622.7±172.2	540.0±65.2	4.2±0.3	n.d.	n.d.
Ternatin D3	127.7±41.4	206.6±27.5	7.1±1.7	n.d.	n.d.
The total amount (nmol/mg fw petal)					
Flavonoids	17.59±3.30	20.07±0.55	10.41±0.24	14.97±0.54	9.07±0.83
Anthocyanins	6.86±1.61	5.40±0.23	0.70±0.04	1.89±0.75	n.d.
Flavonol glycosides	10.72±1.69	14.66±0.33	9.71±0.21	13.08±1.13	9.07±0.83
Kaempferol glycosides	8.78±1.49	12.71±0.46	7.59±0.21	11.81±1.06	6.13±0.65
Quercetin glycosides	1.88±0.26	1.92±0.12	2.10±0.20	1.20±0.07	1.55±0.28
Myricetin glycosides	0.06±0.01	0.04±0.01	0.02±0.00	0.07±0.01	1.39±0.17

Fonte: adaptado de KAZUMA; NODA; SUZUKI, 2003.

.

3.5 Microencapsulação

A microencapsulação é definida como uma técnica para aprisionar uma substância (material ativo) dentro de outra substância (material de parede) com os objetivos de proteger o material do núcleo de condições ambientais adversas, aumentar sua vida de prateleira e promover a liberação controlada do material encapsulado (MAHDAVI et al., 2016; FARIDI et al., 2015; RABAJI et al., 2015). Substâncias bioativas com atividade antioxidante como os compostos fenólicos, flavonoides e antocianinas podem ser prejudicados devido à sua degradação desencadeada pela luz, oxigênio, temperatura, umidade e estruturas moleculares. Nesse contexto, a microencapsulação surge como uma tecnologia adequada para melhorar a estabilidade e armazenamento desses compostos bioativos (OZKAN et al., 2019; BALLESTEROS et al., 2017).

Existem diversos métodos utilizados em microencapsulação, podendo ser classificados em três grupos (VANISKI; CORTI; DRUNKLER, 2017; SOHAIL et al., 2011):

(i) *métodos físicos:* como secagem por *spray drying*, *spray chilling*, liofilização, co-cristalização, extrusão e leito fluidizado;

(ii) *métodos físico-químicos:* incluindo coacervação simples ou complexa, envolvimento lipossômico e gelificação iônica;

(iii) *métodos químicos:* tais como polimerização interfacial e inclusão molecular.

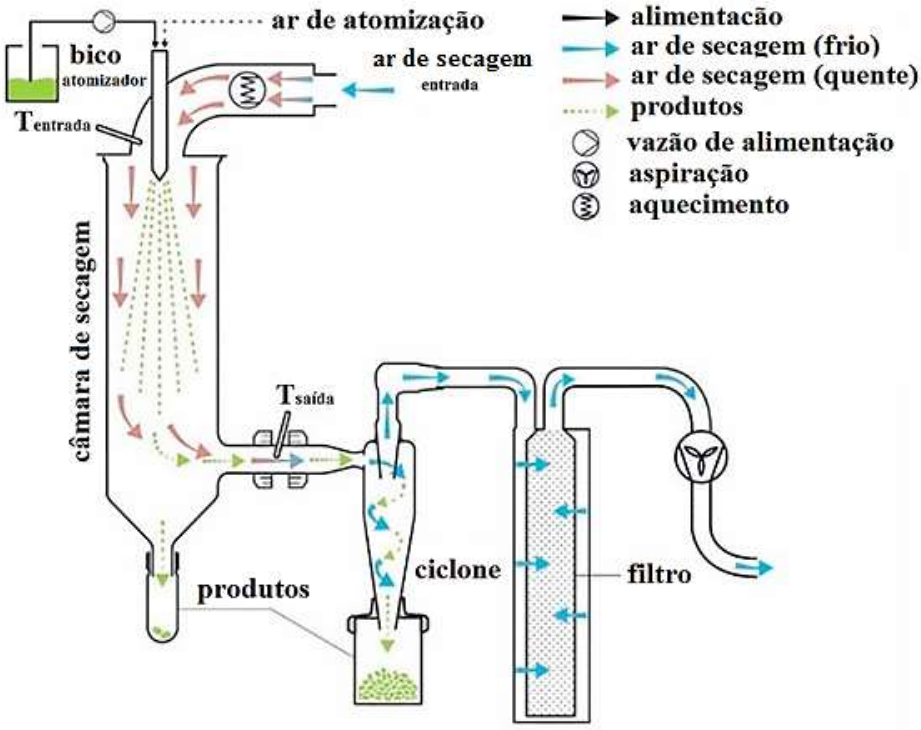
Dentre as várias técnicas de encapsulação, a secagem por atomização por *spray drying* é um dos mais antigos métodos utilizados pela indústria alimentícia (RABAJI et al., 2015).

3.5.1 Secagem por atomização (*spray drying*)

A secagem por *spray drying* é um processo contínuo que transforma líquidos (soluções, emulsões e dispersões) em partículas sólidas, com características físico-químicas, morfologia, tamanho e distribuição (ARPAGAUS et al., 2018). É uma tecnologia simples, rápida e reprodutível, que permite condições de temperatura adequadas para a secagem de compostos sensíveis ao calor (ARPAGAUS; SCHWARTZBACH, 2008).

A Figura 9 ilustra um fluxograma de funcionamento de um secador por *spray drying*.

Figura 9. Princípio de operação de um secador por *spray drying*.



Fonte: adaptado de ARPAGAUS et al., 2018.

O encapsulamento ocorre pela atomização do líquido por meio de um bico injetor com uma corrente de ar quente. Na câmara de secagem, o líquido presente nas gotículas pulverizadas é rapidamente evaporado pelo ar de secagem e as partículas secas formadas são separadas da corrente de ar e armazenadas em um coletor (ARPAGAUS et al., 2018). A atomização produz gotículas muito pequenas com capacidade de evaporar rapidamente a água no curto espaço de permanência na câmara de secagem, ocorrendo processos simultâneos de transferência de calor e massa (de MELO RAMOS et al., 2019).

3.5.2 Agentes carreadores

Os pós produzidos por *spray drying* podem apresentar alguns problemas em suas propriedades, tais como pegajosidade e alta higroscopicidade, devido à presença de açúcares e ácidos de baixo peso molecular. Alguns destes problemas podem ser resolvidos pela adição de agentes carreadores ao produto antes da secagem, que, além de aumentar a temperatura de transição vítrea, promovem a preservação de ingredientes sensíveis, aumentam sua estabilidade

e contribuem para a liberação controlada do material encapsulado (TONON et al., 2009). Materiais típicos utilizados em secagem por atomização são polissacarídeos como maltodextrinas, ciclodextrinas, goma arábica, proteínas como soro de leite e caseinato de sódio, proteínas de soja e outros, como amido modificado, gelatina, goma gelana e quitosana (OZKAN et al., 2019; LEE; WONG, 2014).

3.5.2.1 Maltodextrinas

O amido, quando convertido por hidrólise, é capaz de produzir uma gama de produtos denominados hidrolisados, definidos por um valor equivalente de dextrose (DE), que consiste em uma medida de açúcar redutor. O valor da DE do amido é 0, enquanto que a DE da glicose é 100. A maltodextrina é o produto intermediário entre o amido e o xarope de milho, produzida por hidrólise ácida, ácida/enzimática ou dupla enzima, com valores de dextrose equivalente (DE) de 2 a 20, completamente solúvel em água fria, ao contrário do amido, porém não é doce (DOKIC; JAKOVLJEVIC; DOKIC-BAUCAL, 1998).

Maltodextrinas são polímeros amplamente utilizados na indústria de alimentos para aplicações que incluem o espessamento, volume e encapsulação (KANYUCK et al., 2019). Na secagem por *spray drying*, a maltodextrina é comumente utilizada como agente carreador, pois facilita o processo de pulverização de alimentos ricos em açúcar, atuando também como material encapsulante, preservando as propriedades do produto final e agregando facilidade de manuseio, maior solubilidade e prazo de validade prolongado (ZUANON et al., 2019).

Em geral, a alta solubilidade em água das maltodextrinas contribui para a redução significativa da viscosidade aparente do material a ser seco, favorecendo a atomização e a secagem do líquido (VLADIĆ et al., 2016).

3.5.2.2 Gelatina

A gelatina é um colóide hidrossolúvel, termo-reversível e multifuncional, obtido da hidrólise parcial do colágeno, a proteína de tecido conjuntivo de alto peso molecular mais abundante em animais. Diferentes tipos de gelatinas, tendo várias propriedades físico-químicas e reológicas, são usados em uma ampla gama de aplicações, incluindo alimentos, cosméticos, fotografia e produtos farmacêuticos (AKSUN-TÜMERKAN et al., 2019).

Na microencapsulação, a gelatina é a proteína mais comumente utilizada para o encapsulamento de alimentos devido à sua capacidade de formar um gel, sendo solúvel em

água, atóxica e de baixo custo. Frequentemente a gelatina é usada em combinações com outros materiais encapsulantes (FERREIRA; MALACRIDA; TELIS, 2016).

As gelatinas são obtidas e classificadas de acordo com o pré-tratamento ácido ou alcalino utilizado, sendo conhecidas como gelatina tipo A (ponto isoelétrico em pH ~ 8~9) e gelatina tipo B (ponto isoelétrico em pH ~ 4~5) (GÓMEZ-GUILLÉN et al., 2011).

A gelatina tipo A normalmente é derivada da pele de porco e a gelatina tipo B é derivada de pele bovina. As propriedades físicas mais importantes da gelatina são a viscosidade e a consistência do gel. O valor bloom se refere à consistência do gel e mede a resistência e rigidez da gelatina, variando de 30 a 300. Valores < 150 representam um baixo bloom, entre 150 ~220 um bloom médio e entre 220 ~300 alto bloom (HIGUITA, 2017; NUR HANANI.; ROSS.; KERRY, 2014).

3.5.2.3 Fécula de mandioca

O processamento de mandioca no Brasil inclui a produção de farinhas e de amido, também conhecido como polvilho (CEREDA et al, 2001). O amido ou fécula de mandioca é originário das espécies de *Manihot esculenta Crantz*.

Na aplicação em alimentos, uma das vantagens do amido de mandioca quando comparado ao amido de milho - que representa mais de 75% do mercado mundial de amido - é a ausência do "sabor de cereal" indesejado. Isto faz com que o amido de mandioca seja preferido para aplicação em muitos alimentos processados, com particular interesse em produtos com sabor insosso. Outro fator que torna o amido de mandioca um ingrediente chave para a indústria alimentícia e também para outros tipos de aplicações é seu comportamento físico-químico particular quando cozido em dispersão aquosa, produzindo alta claridade e alta viscosidade (CHE et al., 2007), além de apresentar baixa temperatura de gelatinização e baixa tendência à retrogradação quando comparada aos amidos de cereais.

O amido de mandioca tem sido utilizado por algumas empresas brasileiras como agente carreador na produção de sucos de frutas em pó em substituição aos materiais geneticamente modificados, condição exigida por alguns países exportadores. Além disso, o uso de tal agente tem outras vantagens, como ausência de sabor, alta disponibilidade e baixo custo (TONON et al., 2009).

3.5.3 Reologia

De acordo com Steffe (1996), a reologia é a ciência que estuda as deformações e escoamentos de diversos tipos de materiais (sólidos, líquidos ou gasosos), quando são aplicadas forças sobre eles, avaliando o seu comportamento. Análises reológicas aprofundadas possibilitam a verificação do material e utilização em larga escala, projeto de equipamentos e melhorias para a economia geral do processo (JÓŹWIAK; BONCEL, 2020).

Na ciência de alimentos, a pesquisa reológica está intimamente ligada ao desenvolvimento de produtos alimentícios e pode abordar a produção industrial de alimentos. A reologia alimentar concentra-se nas propriedades de fluxo dos componentes alimentares. Para manter a qualidade e desempenho de um produto, a composição e a adição de ingredientes requerem uma profunda compreensão reológica dos materiais individuais e sua relação com o processamento (FISCHER; WINDHAB, 2011).

A viscosidade é a resistência de um fluido ao escoamento em uma determinada temperatura e o seu conhecimento é um dos parâmetros reológicos importantes para a indústria, pois determina a capacidade de transferência de calor e a resistência interna de um fluido, o que permite, por exemplo, a determinação da potência de bombeamento necessária para a projetar uma operação (JÓŹWIAK; BONCEL, 2020).

Os modelos matemáticos reológicos relacionam a tensão de cisalhamento com a taxa de deformação do fluido, permitindo explicar o seu comportamento. Os modelos convencionais mais empregados para descrever o comportamento de fluidos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Modelos utilizados para descrever o comportamento reológico de fluidos.

Modelos	Equação
Newtoniano	$\tau = \mu \dot{\gamma}$
Lei da Potência	$\tau = k \dot{\gamma}^{n}$
Binghamiano	$\tau = \tau_o + \eta \dot{\gamma}$
Herschel-Buckley	$\tau = \tau_o + k \dot{\gamma}^{n}$

onde, τ é a tensão de cisalhamento (Pa), $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação (s^{-1}), τ_0 é a tensão inicial de cisalhamento (Pa), μ é a viscosidade newtoniana (Pa.s), η é a viscosidade plástica de Bingham (Pa.s), n é o índice de comportamento do fluído (adimensional) e k é o índice de consistência do fluído ($Pa.s^n$).

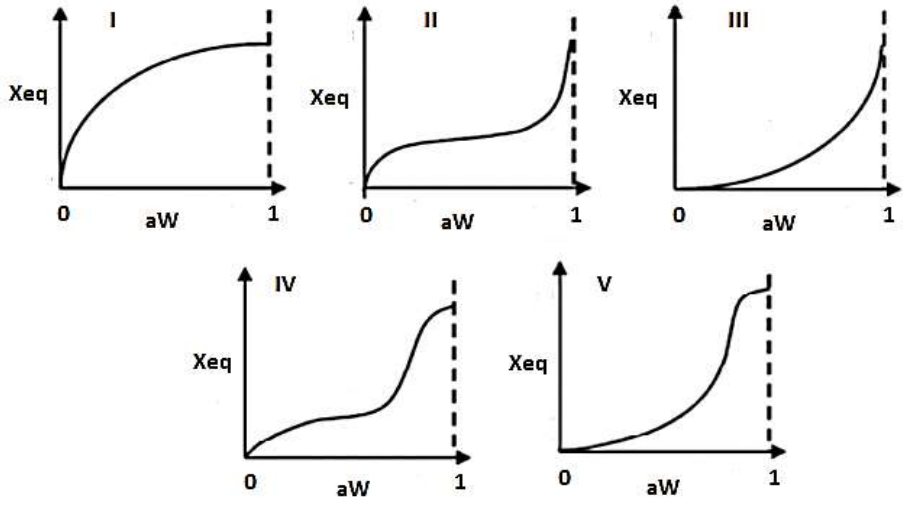
3.5.4 Isotermas de sorção de água

A atividade de água (aW) é um parâmetro que contribui para a estabilidade dos alimentos. Em geral, a aW afeta o crescimento microbiológico e reações de degradação que contribuem para a deterioração desses produtos. Por esse motivo, o entendimento que envolve as interações entre a água e os componentes do alimento é necessário para prever a ocorrência de alterações microbianas e físico-químicas (BETIOL et al., 2020).

O conhecimento das características de absorção de água fornece informações sobre a estabilidade dos produtos alimentícios. Assim, as isotermas de sorção permitem relacionar a aW com o teor de umidade de equilíbrio (Xeq) de um alimento, a uma determinada temperatura constante (FREITAS et al., 2016). As isotermas de sorção de água são utilizadas para prever a estabilidade de alimentos, determinar condições de estocagem, seleção de embalagens e ingredientes, bem como a otimização e desenvolvimento de equipamentos (ZUANON-SARDELLA, 2016; STENCL, 2004).

Dentre os modelos propostos amplamente utilizados para explicar as isotermas de sorção de produtos alimentícios encontrados na literatura estão os modelos de GAB, Oswin, Henderson, Peleg, BET, Halsey, Caurie e Lewicki. O modelo de GAB tem sido amplamente aplicado em alimentos (BETIOL et al., 2020). De acordo com Brunauer (1938), as isotermas podem ser classificadas em cinco tipos, de acordo com os formatos, como apresentado na Figura 10, sendo os tipos II e III as mais comuns encontradas em alimentos (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

Figura 10. Tipos de isotermas de sorção descritos por Brunauer



Fonte: adaptado de ANDRADE; LEMUS; PÉREZ, 2011.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

O extrato foi obtido das flores da *C. ternatea* (variedade *Wild type*) utilizando água destilada. As flores foram cultivadas na cidade de Birigui, SP, Brasil, colhidas, secas à sombra e armazenadas em câmara fria a 3 ºC, em recipientes de polietileno de alta densidade até o momento da extração. Este cultivo foi realizado durante o verão (temperatura média de 30 ~ 40ºC), organicamente, sem uso de agrotóxicos e pesticidas.

Os agentes carreadores utilizados foram: maltodextrina DE 10 (Get do Brasil, São João da Boa Vista/SP, Brasil), fécula de mandioca (Aminna Alimentos, Blumenau/SC, Brasil) e gelatina bloom 220 (Gelco Gelatinas do Brasil, Pedreira/SP, Brasil). Para as análises de antocianinas totais foram utilizadas soluções tampão com cloreto de potássio, acetato de sódio e ácido clorídrico (Dinâmica, Brasil).

4.2 Métodos

4.2.1 Produção do extrato das flores de *Clitoria ternatea L.*

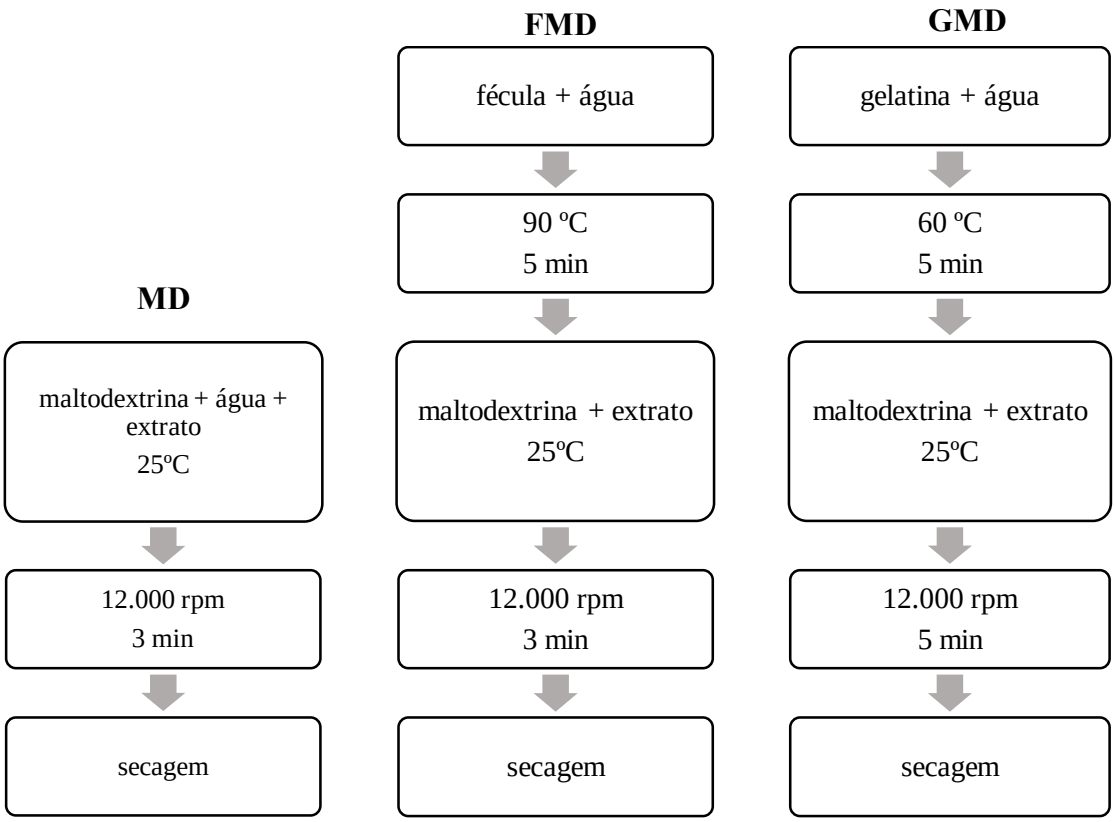
Para a obtenção do extrato, as flores (30 g) foram hidratadas em 1 L de água destilada a 45 ± 5 ºC durante 30 minutos, seguido de trituração em liquidificador a 500 W por 3 minutos. A solução foi filtrada a vácuo utilizando papel de filtro e o extrato foi congelado em recipientes de polietileno de alta densidade em freezer a -36 ºC, até o momento do uso. As condições de extração foram baseadas nos resultados de uma série de ensaios preliminares, apresentados no Apêndice A.

4.2.2 Formulação dos extratos para secagem

As formulações submetidas à secagem por *spray drying* foram preparadas de acordo com os fluxogramas apresentados na Figura 11 e composição de acordo com a Tabela 2, correspondendo às formulações MD (20% maltodextrina), FMD (1% fécula de mandioca/19% maltodextrina) e GMD (5% gelatina/15% maltodextrina). A fécula de mandioca e a gelatina foram previamente hidratadas com 20% água, nas temperaturas de 90 ºC e 60 ºC, respectivamente, e então foram acrescentados 60% de extrato a 25 ºC juntamente com a maltodextrina, resultando em uma massa total de 100 g. O processo de homogeneização dos

materiais encapsulantes foi realizado em Ultraturrax a 12.000 rpm. Nessas formulações (MD), (FMD) e (GMD) a concentração de antocianinas totais determinada foi: 41,07 ± 0,16; 40,9 ± 0,32 e 42,5 ± 0,2 respectivamente.

Figura 11. Preparo das formulações contendo maltodextrina (MD), fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) e gelatina/maltodextrina (GMD).



Fonte: AUTORA, 2019.

Tabela 2. Composição das formulações contendo maltodextrina (MD), fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) e gelatina/maltodextrina (GMD).

Componente	**Quantidade presente em cada formulação (g/100 g)**		
	MD	**FMD**	**GMD**
Extrato de flores	60	60	60
Água	20	20	20
Maltodextrina	20	19	15
Fécula de mandioca	-	1	-
Gelatina	-	-	5

4.2.3 Viscosidade das misturas extrato/carreadores

Foi realizado um estudo reológico do extrato e das formulações MD, FMD e GMD usando um reômetro AR-2000EX (TA Instruments, Delaware, EUA) sob cisalhamento constante, usando a geometria de cilindros concêntricos (cilindro interno 42 mm x 28 mm; cilindro externo 78,5 mm x 30,15 mm), gap de 5,92 mm, temperatura de 25 ºC na faixa de taxas de deformação de 1 a 100 s^{-1}. Amostras de 19,6 mL foram introduzidas no reômetro com o auxílio de uma pipeta automática. Todos os testes foram realizados em duplicata e uma nova amostra foi utilizada para cada repetição. A relação entre tensão de cisalhamento (τ) e taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) do extrato e das formulações MD, FMD e GMD foi analisada pelos modelos Newtoniano (Equação1), Lei da Potência (Equação 2) e Herschel-Buckley (Equação 3).

$$\tau = \mu\dot{\gamma} \qquad \text{Eq.(1)}$$

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \qquad \text{Eq.(2)}$$

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n \qquad \text{Eq.(3)}$$

em que τ é a tensão de cisalhamento (Pa), $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação (s^{-1}), τ_0 é a tensão inicial de cisalhamento (Pa), μ é a viscosidade newtoniana (Pa.s), n é o índice de comportamento do fluido (adimensional) e k é o índice de consistência do fluido ($Pa.s^n$) (SANTANA, et al.; 2016). O modelo reológico mais adequado foi selecionado de acordo com o coeficiente de determinação (R^2) e a raiz do erro médio quadrático (RMSE), calculado de acordo com a Equação (4).

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{\infty}(e - e*)^2} \qquad \text{Eq.(4)}$$

em que e e e* representam os valores experimentais e estimados, respectivamente.

4.2.4 Produção dos pós

As secagens das formulações MD, FMD e GMD foram realizadas em um mini *spray dryer* (B-290, Büchi, Suíça), com bico atomizador de 0,7 mm de diâmetro, aspiração em 90%, vazão de alimentação em 5 mL/min e vazão do ar de secagem em 742 L/h. As temperaturas de entrada do ar de secagem avaliadas foram: 140 ºC e 160 ºC, selecionadas após a realização de

alguns testes iniciais. Os pós microencapsulados foram armazenados em sacos de polietileno com fecho zip lock, protegidos da luz com papel alumínio e acondicionados em um dessecador com sílica.

4.2.5 Caracterização das matérias-primas

As matérias-primas utilizadas (extrato, maltodextrina, fécula de mandioca e gelatina) foram caracterizadas através de medidas de cor, umidade, higroscopicidade, sólidos solúveis (ºBrix), densidade (g/mL), pH e antocianina totais (mg/L), de acordo com as características de cada material.

4.2.6 Caracterização dos pós

Os pós obtidos a partir do extrato das flores da *C. ternatea* foram caracterizados através de análises de rendimento de processo, umidade, solubilidade, higroscopicidade, Aw, ângulo de contato, antocianinas totais, retenção de antocianinas, medidas de cor e morfologia de acordo com os métodos descritos a seguir.

4.2.6.1 Rendimento de processo

O rendimento foi calculado pela razão entre a massa de pó obtida após a secagem e a massa de sólidos presentes na formulação antes da secagem (Equação 5).

$$\text{Rendimento}\ (\%) = \frac{\text{massa de pó}}{\text{massa de sólidos}}\ \text{x}\ 100 \qquad \text{Eq.(5)}$$

4.2.6.2 Umidade – Método AOAC 926.12

Cerca de 3g de amostra foram pesados em cadinhos de vidro e colocados em estufa a vácuo a 70 ºC, sob pressão reduzida a 100 mmHg (3,3 kPa) e as amostras foram pesadas até atingir peso constate. A umidade foi calculada em base seca (Equação 6).

$$\text{Umidade b. s.}\ (\%) = \frac{\text{massa inicial da amostra} - \text{massa final da amostra}}{\text{massa final da amostra}}\ \text{x}\ 100 \qquad \text{Eq.(6)}$$

4.2.6.3 Solubilidade

A solubilidade dos pós foi determinada de acordo com a metodologia de Eastman, Moore (1984), modificada por Cano-Chauca et al. (2005). Cerca de 1 g de pó foi diluído em um béquer contendo 100 mL de água destilada. Os pós MD e FMD foram dissolvidos a 25 ºC em agitador magnético (último nível de velocidade) durante 5 minutos, enquanto a formulação GMD foi dissolvida a 40 ºC por 2 minutos em alta agitação. A solução foi centrifugada a 3.000 rpm por 5 minutos. Uma alíquota de 25 mL do sobrenadante foi transferida para uma placa de Petri previamente pesada e colocada na estufa a 105 ºC, por 5 horas. A placa foi novamente pesada e a solubilidade foi calculada pela razão entre a massa de resíduo na placa e a massa de pó (Equação 7).

$$\text{Solubilidade}\ (\%) = \frac{\text{massa de resíduo}}{\text{massa de pó}}\ \text{x}\ 100 \qquad \text{Eq.(7)}$$

4.2.6.4 Higroscopicidade

A higroscopicidade dos pós foi determinada de acordo com a metodologia proposta por Cai; Corke (2000), modificado por Fernandes et al. (2014). Cerca de 1 g de pó foi pesado em recipientes de polietileno e acondicionados em dessecador contendo solução saturada de NaCl (75% UR) a 25 ºC por 7 dias. As amostras foram pesadas novamente e a higroscopicidade foi calculada como a porcentagem de umidade absorvida pelo pó (Equação 8).

$$\text{Higroscopicidade}\ (\%) = \frac{\text{massa final da amostra} - \text{massa inicial da amostra}}{\text{massa inicial da amostra}}\ \text{x}\ 100 \qquad \text{Eq. (8)}$$

4.2.6.5 Atividade de água

A atividade da água (aW) dos pós foi medida a 25 °C usando um medidor eletrônico de atividade de água (Aw Sprint, Novasina, Axair Ltd., Suíça).

4.2.6.6 Ângulo de contato

O ângulo de contato dos pós foi determinado em um tensiômetro (Biolin Scientific, Attension Sigma 700/701), utilizando o método ascendente capilar de Washburn, de acordo com a Equação (9) (PEREIRA; CATTELAN; NICOLETTI, 2019).

$$\frac{m^2}{t} = \frac{C\rho^2\sigma\cos\gamma}{\eta} \qquad \text{Eq.(9)}$$

em que m é a massa do líquido ascendente em um intervalo de tempo (t), C é a constante capilar, ρ, σ e η são a densidade, tensão superficial e viscosidade do líquido ascendente, respectivamente e γ é o ângulo de contato entre o líquido e o pó. A constante C foi obtida através de um ensaio com hexano a 25 ºC e foi utilizada para determinar o ângulo de contato dos pós em água a 25 °C. Os valores de ρ, σ e η foram obtidos na biblioteca de dados do software (Biolin Scientific).

4.2.6.7 Antocianinas totais

As antocianinas totais presentes no extrato, na formulação e nos pós reconstituídos foram determinadas de acordo com o método diferencial de pH proposto por Giusti; Wrolstad (2001), utilizando um espectrofotômetro UV-Vis. Essa metodologia foi utilizada por Siti Azima; Noriham; Manshoor (2017) e Phrueksanan; Yibchok-anun; Adisakwattana (2014) para quantificar a concentração de antocianinas totais no extrato das flores da *C. ternatea*. Os autores calcularam a concentração monomérica de antocianinas em termos de cianidina-3-glicosídeo.

Primeiramente, foram preparadas duas soluções tampão: cloreto de potássio 0,025 M (pH 1,0) e acetato de sódio 0,4 M (pH 4,5). O fator de diluição apropriado para as análises foi determinado diluindo a amostra em tampão cloreto de potássio (pH 1,0). A absorbância foi medida em termos de cianidina-3-glicosídeo a 510 nm, obtendo densidade ótica < 1,2. A mesma diluição foi realizada em tampão acetato de sódio (pH 4,5). Ambas as diluições foram equilibradas por 15 minutos a temperatura ambiente e as leituras foram realizadas a 510 nm e 700 nm. A célula do branco foi preenchida com água destilada. A concentração de antocianinas monoméricas totais foi calculada pela Equação (10):

$$\text{Antocianinas monoméricas totais AT (mg/L)} = \frac{(\text{A x MW x DF x } 1000)}{(\varepsilon \text{ x } 1)} \qquad \text{Eq.(10)}$$

em que $A = (A_{510} - A_{700})_{pH\ 1,0} - (A_{510} - A_{700})_{pH\ 4,5}$, MW é a massa molar do cianidina-3-glicosídeo (449,2), ε é a absortividade molar (26.900), DF é o fator de diluição e 1 é o caminho óptico da cubeta (1 cm).

4.2.6.8 Reconstituição dos pós

Para comparar a quantidade de antocianinas presentes na formulação com a quantidade retida nas microcápsulas foi realizada a reconstituição dos pós, mantendo a mesma proporção de água e sólidos presentes na formulação líquida antes de entrar no spray. Através de um balanço de massa, a formulação apresentou 22 g de sólidos para 78 g de água. Assim, para reconstituir 1 g de pó são necessários 3,5 g de água. Os pós MD e FMD foram dissolvidos a 25 ºC em agitador magnético (último nível de velocidade) durante 5 minutos. A formulação GMD foi dissolvida a 40 ºC por 2 minutos em agitador magnético (último nível de velocidade).

4.2.6.9 Retenção de antocianinas

A retenção de antocianinas foi definida como a relação entre as antocianinas totais contidas no pó e as antocianinas totais contidas na formulação, de acordo com a Equação (11):

$$\text{Retenção de Antocianinas (\%)} = \frac{\text{antocianinas totais pó}}{\text{antocianinas totais formulação}} \text{ x } 100 \qquad \text{Eq.(11)}$$

4.2.6.10 Avaliação colorimétrica

A análise de cor das amostras foi realizada em colorímetro CR-5 (Konica Minolta, Ransey, Nova Jersey, USA) com observador a 10º e iluminante D65. Foram determinados: o parâmetro L* (luminosidade), as coordenadas cromáticas a* (+a = vermelho; -a = verde) e b* (+b = amarelo; -b = azul), C* (croma) e h (ângulo de tonalidade). A diferença total de cor (ΔE) foi calculada pela Equação (12) (TONTUL; TOPUZ, 2017):

$$(\Delta E) = \sqrt{(L - Lo)^2 + (a - ao)^2 + (b - bo)^2} \qquad \text{Eq.(12)}$$

em que Lo, ao e bo são os parâmetros de cor da amostra padrão e L, a e b são os parâmetros de cor da amostra em comparação.

4.2.6.11 Avaliação colorimétrica do extrato líquido e pós reconstituídos em diferentes pH

A reconstituição dos pós e extratos foi realizada em diferentes valores de pH na faixa de 1 a 12, ajustados com soluções de HCl e NaOH. Alíquotas de 0,4 g de pós secos (MD, FMD e GM) foram reconstituídas com 20 mL, enquanto 1,5 g de extrato foram reconstituídos com 18,5 mL da solução de pH desejada. Os respectivos parâmetros de cores foram avaliados conforme item 4.2.6.10.

4.2.6.12 Morfologia das partículas

As características morfológicas dos pós foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Philips XL-30 FEG) com aumento de 500x, 5000x e 10.000x. As amostras de pó foram fixadas em stubs de MEV usando adesivo de dupla face e revestidas com ouro/ paládio sob vácuo.

4.2.6.13 Isotermas de sorção de água

Para determinar as isotermas de sorção dos pós foi utilizado o método estático gravimétrico (JOWITT, 1983). As amostras em pó (0,5 g) foram acondicionadas em recipientes contendo sete soluções salinas saturadas e armazenados a 25ºC em uma câmara com temperatura controlada (BOD) (MA415, Marconi, Piracicaba, Brasil). Os sais utilizados foram: LiCl, $MgCl_2$, K_2CO_3, $Mg(NO_3)_2$, NaCl, $(NH_4)SO_4$ e $BaCl_2$, com atividade de água (aW) variando de 0,11 a 0,90. A umidade das amostras em pó foi previamente determinada em estufa a vácuo a 70ºC (Marconi modelo MA 030). As amostras em pó foram inicialmente pesadas, sendo quantificadas semanalmente até apresentarem peso constante, caracterizando o equilíbrio. A umidade de equilíbrio (Xeq) das microcápsulas foi obtida pela diferença entre a umidade inicial das amostras. A análise foi realizada em triplicata e o modelo de GAB, escolhido para representar os resultados de sorção dos pós, foi ajustado aos dados experimentais (Equação 13).

$$Xeq = \frac{XmCkAw}{(1-kAw)(1+(C-1)kAw)} \qquad \text{Eq.(13)}$$

em que Xeq é a umidade de equilíbrio aW a atividade de água, Xm a umidade da monocamada, C e k são constantes do modelo de GAB.

A acurácia do ajuste do modelo matemático foi avaliada por meio do coeficiente de determinação (R^2) e do erro relativo médio (E) (Equação 14).

$$E = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\frac{(e-e*)}{e} \qquad \text{Eq. (14)}$$

em que e e e* representam os valores experimentais e estimados, respectivamente.

4.2.6.14 Estabilidade ao armazenamento

As amostras de pó MD, FMD e GMD foram pesadas (cerca de 9 g) em recipientes descartáveis de polipropileno e armazenadas em dessecador selado contendo solução saturada de $MgCl_2$ (umidade relativa constante de 33%), na ausência de luz a 25 ºC. Os pós foram armazenados por 60 dias e as amostras foram avaliadas nos tempos 0, 2, 6, 10, 15, 20, 30, 45 e 60, com relação a higroscopicidade, parâmetros de cor e antocianinas totais.

4.2.6.15 Análise estatística

Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), com aplicação do teste de comparação múltipla de Tukey ao nível de significância de 5%. Para os resultados obtidos dos ensaios preliminares foi utilizado Teste t de Student para amostras independentes, para comparação de médias de dois grupos ao nível de significância de 5%. As análises estatísticas foram realizadas utilizando o software PASW Statistics 18.0.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das matérias-primas

De modo a possibilitar comparações com os pós produzidos por *spray drying*, o extrato e os materiais carreadores foram caracterizados quanto às suas propriedades físico-químicas. Os resultados encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3. Caracterização das matérias-primas (média ± DP).

Parâmetro	Extrato	Maltodextrina	Fécula	Gelatina
L*	10,39 ± 0,01	95,91 ± 0,02	96,82 ± 0,06	82,58 ± 0,03
a*	38,34 ± 0,04	-0,17 ± 0,05	0,36 ± 0,01	2,38 ± 0,03
b*	-33,83 ± 0,02	5,71 ± 0,08	2,06 ± 0,03	20,32 ± 0,01
Croma*	51,13 ± 0,02	5,71 ± 0,02	2,09 ± 0,07	20,46 ± 0,09
hue (º)	318,57± 0,03	91,72 ± 0,05	80,1 ± 0,01	83,31 ± 0,02
Umidade b.s. (%)	98,23 ± 0,07	6,17 ± 0,26	11,87 ± 0,04	8,95 ± 0,33
Higroscopicidade (%)	-	7,0 ± 0,17	2,6 ± 0,03	6,24 ± 0,23
Densidade (g/mL)	1,022 ± 0,07	-	-	-
ºBrix	2,1 ± 0,00	-	-	-
pH	4,75 ± 0,03	-	-	-
AT (mg/L)	57,94 ± 0,88	-	-	-

Com relação aos agentes carreadores, a maltodextrina e a fécula de mandioca são produtos com luminosidade extremamente elevada e sem cor, enquanto a gelatina é um produto em que predomina a cromaticidade amarela (valor positivo para a coordenada b*=20,32). Essas características colorimétricas dos carreadores influenciam diretamente na coloração final dos pós resultantes da secagem no *spray dryer*.

É possível observar uma relação inversa entre a umidade e higroscopicidade dos materiais. A fécula de mandioca, com maior teor de umidade, apresentou a menor capacidade de absorver água, enquanto a maltodextrina, com menor teor de umidade, foi o material mais higroscópico, seguido da gelatina. A umidade e a higroscopicidade dos materiais são propriedades que interferem diretamente na qualidade dos pós formulados após a secagem Agentes carreadores de maior higroscopicidade consequentemente também formarão partículas mais higroscópicas.

Algumas propriedades vantajosas de estruturação e estabilização das maltodextrinas como carreadoras para compostos bioativos resultam de sua capacidade de absorção de água, da capacidade de criar uma barreira protetora na superfície das partículas absorventes e da capacidade de aumentar a temperatura de transição vítrea (NURHADI et al, 2016; VALENZUELA; AGUILERA, 2015). A gelatina é higroscópica e consequentemente, absorve água, dependendo da humidade relativa na qual ela é armazenada. A gelatina pode ser utilizada como agente gelificante, espessante, espumante, emulsionante e agente de formação de película (NUR HANANI; ROSS; KERRY, 2014). A fécula de mandioca está sendo utilizada em estudos devido à sua capacidade de formação de filme que pode levar a um efeito plastificante, o que promove a proteção e manutenção da viabilidade de produtos durante o armazenamento (OROZCO-PARRA; MEJÍA; VILLA, 2020).

5.2 Extração e padronização do extrato

A extração foi estudada para maximizar a intensidade da cor e a quantidade de antocianinas totais nos extratos. Métodos convencionais de extração de pigmentos usualmente empregam ácido clorídrico e metanol, porém o ácido clorídrico é corrosivo e o metanol é tóxico para o ser humano. Por essa razão, pesquisadores que trabalham com alimentos preferem outros sistemas de extração. Por serem moléculas polares, em função dos grupos substituintes polares e glicosilas residuais ligados aos seus anéis aromáticos, as antocianinas são mais solúveis em água do que em solventes não-polares, características que ajudam na extração e separação desses pigmentos (VALDUGA et al, 2008).

Por afinidade a solventes hidrofílicos, as antocianinas foram extraídas das flores utilizando a água. Optou-se por utilizar água por ser um solvente atóxico para uso em alimentos, sem a necessidade de utilizar roto-evaporadores para eliminação do álcool em amostras extraídas com etanol, por exemplo.

A temperatura e o tempo de extração foram fixados, variando as quantidades de flores testadas. Para isso, 10g, 20g e 30g de flores secas foram hidratadas em 1L de água destilada, a 45 ± 5 ºC, por 30 min, sendo posteriormente trituradas no liquidificador em alta rotação por 3 min, a fim de maximizar a extração, seguida de filtração em papel de filtro (Figura 12).

As cores dos extratos foram avaliadas em colorímetro e as antocianinas monoméricas totais (AT) foram quantificadas espectrofotometricamente, a fim de se estabelecer a concentração com as melhores quantidades de pigmento para a preparação das microcápsulas (Tabela 4).

Figura 12. Processo de obtenção dos extratos das flores.

Fonte: AUTORA, 2019.

Tabela 4. Parâmetros de cor e antocianinas monoméricas totais (AT) dos extratos em diferentes concentrações.

	Concentração		
	10g/L	**20g/L**	**30g/L**
L*	56,79 ± 0,01	33,82 ± 0,05	11,9 ± 0,08
a*	6,58 ± 0,07	28,46 ± 0,02	38,83 ± 0,00
b*	-48,36 ± 0,02	-58,88 ± 0,06	-50,35 ± 0,01
Croma*	48,80 ± 0,05	65,43 ± 0,09	63,58 ± 0,05
hue (º)	277,75 ± 0,03	295,79 ± 0,04	307,64 ± 0,05
AT (mg/L)	21,62 ± 1,42	38,9 ± 0,93	59,17 ±1,16

De acordo com a Tabela 4, o conteúdo de antocianinas totais dos extratos para as três quantidades de flores testadas (10, 20 e 30 g/L) foi: 21,62; 38,9 e 59,17 mg por L de extrato fresco, respectivamente. Valduga et. al, (2008), realizaram estudos para extração de antocianinas do bagaço da uva “Isabel”, mediante técnica de planejamento experimental, onde as variáveis avaliadas foram: temperatura, tempo, pH e volume da solução extratora. Analisando as respectivas respostas desse planejamento, a concentração máxima de antocianinas totais obtida foi de 300 mg/100g de bagaço de uva.

Moldovan et. al, (2012) apresentaram algumas concentrações de antocianinas totais relatadas para diferentes frutos ricos em antocianinas de acordo com a literatura: arônia (560 mg/100g de fruto fresco), mirtilo (83-326 mg/100g de fruto fresco) morango (15-35 mg/100g de fruto fresco) e framboesa (20-60 mg/100g de fruto fresco).

Pela Tabela 4, de acordo com a determinação dos índices de cor, com relação ao parâmetro L* que mede a luminosidade, verificou-se que os valores obtidos foram proporcionais aos teores de antocianinas totais avaliados para as 3 quantidades de flores. À medida que o extrato está mais concentrado em antocianinas ele se torna mais escuro). Portanto, a quantidade de luz dispersa depende da concentração das partículas dispersas.

Com relação aos parâmetros a* e b*, fica evidenciado a direção do azul, predominando a cromaticidade -b. Para o ângulo de tonalidade (h), tomando como referência 180º para a cor verde e 270º para a cor azul, pode-se observar que o ângulo vai aumentando conforme a concentração do extrato, indicando a tendência para a coloração azul, característica das antocianinas, como visto pelos demais parâmetros. O aumento dos valores de croma (C*) indica que as amostras tornaram-se mais saturadas com o aumento das antocianinas, uma característica desejável na colorimetria, sobretudo visando a aplicação em alimentos. Corantes naturais saturados (vivos) não só tornam os alimentos mais atraentes, como também representam um indicador de qualidade de matérias-primas e processamento. Além disso, podem resultar em produtos com dosagens menores de aplicação com consequente economia para a indústria de alimentos.

Benvenuti; Bortolotti; Maggini (2016) avaliando a capacidade antioxidante e o teor de antocianinas de 12 espécies de flores comestíveis mostraram que os melhores desempenhos foram obtidos para as cores mais intensas. De acordo com Giusti; Wrolstad (2003), o aumento da concentração de antocianinas promove maior estabilidade de cor.

Kazuma; Noda; Suzuki (2003) realizaram medidas de cor para as pétalas das flores frescas da *C. ternatea* e obtiveram os seguintes valores para as coordenadas: L* = 22,11 ± 0,58; a* = 58,66 ± 0,73 e b*= -57,92 ± 0,32.

Siti Azima; Noriham; Manshoor (2017) extraíram antocianinas das flores frescas da *C. ternatea* utilizando água destilada, na proporção 250g de flores/L. Os valores das coordenadas cromáticas no espaço CIE lab obtidas para o pigmento extraído foram: L*=26,83 ± 0,46; C*= 33,38 ± 0,2 e hº = 298,15 ± 0,09. No mesmo trabalho, o conteúdo de antocianinas totais do extrato avaliado em HPLC foi 0,74 ± 0,01 mg/g de extrato fresco, o que corresponderia dizer 756 mg/L de extrato, considerando a densidade do extrato 1,022 g/mL.

A fim de comparação com os resultados obtidos na Tabela 1A, por estimativas, esse valor (756 mg/L) encontrado para a concentração 250g/L dos autores, representaria aproximadamente 30,24 mg/L; 60,48 mg/L e 90,72 mg/L, respectivamente, tomando as proporções de 10g/L, 20g/L e 30g/L.

5.3. Viscosidade das misturas extrato/carreadores

O conhecimento sobre o comportamento reológico dos fluidos é essencial para o projeto de um processo e, no caso da secagem por *spray drying*, as propriedades reológicas da suspensão a ser seca podem influenciar o desempenho da atomização, afetando o rendimento de secagem e as propriedades do pó resultante (MOSER; SOUZA; NICOLETTI, 2017). A Tabela 5 apresenta os parâmetros obtidos no estudo reológico das formulações.

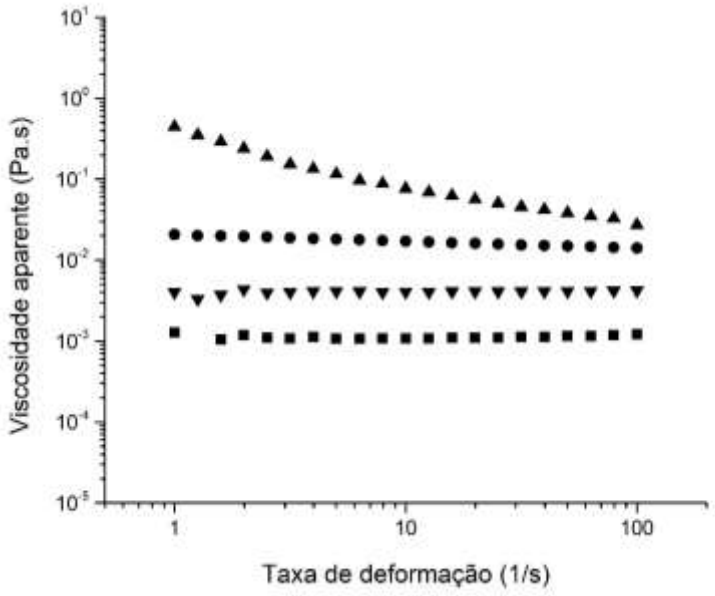
Tabela 5. Parâmetros reológicos do extrato das flores da ervilha-borboleta e das formulações com maltodextrina (MD), fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) e gelatina/maltodextrina (GMD).

Formulação	**Parâmetros reológicos***					
	μ (Pa.s)	**τ_0 (Pa)**	**k ($Pa.s^n$)**	**n**	**R^2**	**RMSE**
Extrato	0,0012	-	-	-	0,9987	0,0012
MD	0,0041	-	-	-	0,9998	0,0017
FMD	-	-	0,020	0,92	0,9999	0,0009
GMD	-	0,31	0,089	0,74	0,9980	0,0312

* Parâmetros reológicos ajustados a taxas de deformação na faixa de 1 a 100 s^{-1}.

As formulações do extrato das flores da ervilha-borboleta resultaram em diferentes comportamentos reológicos devido aos agentes carreadores adicionados (Figura 13).

Figura 13. Viscosidade aparente do extrato das flores da ervilha-borboleta (■) e das formulações com maltodextrina (MD) (▼), fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) (●) e gelatina/maltodextrina (GMD) (▲).



Fonte: AUTORA, 2019.

O comportamento do extrato das flores e da formulação contendo apenas maltodextrina (MD) pode ser representado pelo modelo de Newton, com valores de viscosidade constantes (Tabela 5), sendo que a adição de maltodextrina ao extrato de flores aumentou a viscosidade da formulação. A formulação com fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) apresentou comportamento reológico de acordo com o modelo da Lei de Potência, com índice de comportamento do fluido igual a 0,92, indicando comportamento pseudoplástico. A formulação contendo gelatina/maltodextrina (GMD) apresentou tensão inicial de escoamento e, portanto, o modelo de Herschel-Bulkley se aplica, com o índice de comportamento do fluido de 0,74, indicando que esta formulação teve um caráter pseudoplástico mais forte que a formulação FMD. Esse comportamento pode ser resultado da maior substituição de maltodextrina pela gelatina, além das diferentes características da fécula de mandioca e da gelatina. A gelatina pura, quando em concentrações superiores a 1% e após aquecimento acima de 40 °C e resfriamento a temperatura ambiente, forma uma rede molecular infinita devido à reticulação de suas cadeias por meio de pontes de hidrogênio. Porém a adição de polissacarídeos como maltodextrina ou amido à gelatina, acima de determinadas concentrações, pode levar à incompatibilidade termodinâmica entre os biopolímeros, resultando em estruturas menos

elásticas do que seria observado para a proteína pura na mesma concentração (MARFIL; ANHÊ; TELIS, 2012; FERREIRA; MALACRIDA; TELIS, 2016; TELIS; MARTINEZ-NAVARRETE, 2009). Segundo Tontul e Topuz (2017), a alimentação de líquidos com viscosidades mais baixas resulta em maiores rendimentos durante a secagem por *spray drying*. A comparação das viscosidades aparentes das formulações contendo substituição parcial de maltodextrina por fécula de mandioca e gelatina mostra que a maltodextrina contribui para uma redução significativa na viscosidade aparente do líquido a ser seco, favorecendo a atomização e a secagem (VIDOVIĆ et al., 2014). De acordo com Tonon et al. (2008) o rendimento do processo pode diminuir devido ao aumento da viscosidade da mistura, resultando em maior adesão dos sólidos à parede da câmara de secagem.

5.4 Secagem do extrato das flores da *C. ternatea* por *spray drying*

5.4.1 Rendimento de secagem

Durante a secagem por *spray drying*, a aderência dos sólidos à câmara de secagem é a principal razão para o baixo rendimento de processo. Alguns autores afirmam que a secagem por pulverização bem-sucedida deve render acima de 50% (TONTUL; TOPUZ, 2017) mas este deve ser considerado apenas como um valor de referência, pois se refere a equipamentos em escala de bancada, que geralmente possuem câmaras de secagem com diâmetros relativamente pequenos, favorecendo a adesão das partículas parcialmente úmidas.

De acordo com a Tabela 6, as três combinações de material utilizadas para a secagem do extrato das flores da ervilha borboleta por *spray drying* resultaram em rendimentos de secagem muito diferentes, com maltodextrina pura apresentando o maior valor. Muitos estudos publicados avaliaram os rendimentos de secagem utilizando diferentes tipos de agentes carreadores, e a maltodextrina mostrou-se mais eficaz como material carreador na secagem de compostos hidrofílicos (OBÓN et al, 2009). A maltodextrina é um amido hidrolisado frequentemente usado em processos de secagem por *spray drying*, pois facilita a secagem e atua como um material encapsulante (ZUANON, 2019). Fazaeli et al. (2012), estudando a secagem de suco de amoreira preta, observaram que o aumento da concentração de maltodextrina em misturas com outros materiais aumentava significativamente o rendimento do processo.

Em contraste com o resultado observado neste trabalho, o estudo da secagem da polpa de figo-da-índia utilizando misturas de gelatina e maltodextrina resultou em um rendimento muito baixo, com valores inferiores a 10% (CASTRO-MUÑOZ; BARRAGGÁN-HUERTA;

YÁÑEZ-FERNÁNDEZ, 2015). A gelatina, uma proteína derivada de colágeno, é solúvel em água e apresenta propriedades de formação de filme e gel, sendo a proteína mais comum utilizada no encapsulamento de alimentos, frequentemente usada em combinação com outros materiais (FERREIRA; MALACRIDA; TELIS, 2016).

A comparação dos parâmetros reológicos correspondentes a cada formulação do extrato mostra uma possível correlação negativa entre a viscosidade do líquido a ser seco e o rendimento de secagem, pois a formulação MD, com a menor viscosidade, apresentou o maior rendimento, seguido pelas formulações FMD e GMD que apresentaram maior viscosidade e menor rendimento de secagem.

5.4.2 Propriedades físico-químicas das formulações em pó

A avaliação das propriedades físico-químicas dos produtos em pó é importante pois essas propriedades estão relacionadas à estabilidade do pó durante o armazenamento, bem como às suas propriedades funcionais nas aplicações desejadas. As três formulações de extrato da ervilha-borboleta com diferentes agentes transportadores apresentaram valores semelhantes para o teor de umidade, atividade da água (aW), ângulo de contato, solubilidade e higroscopicidade.

O teor de umidade dos extratos em pó variou em torno de 2 a 3% (Tabela 6), semelhante à faixa de umidade de outros pós secos por *spray drying* ricos em antocianinas, como a polpa de jussara (SANTANA et al.; 2016) e suco de uva (MOSER; SOUZA; NICOLETTI, 2017). Apesar de haver diferenças estatisticamente significativas entre os tratamentos, estas são muito pequenas e todos os valores estão abaixo do limite recomendado de 5% para o teor de água proposto para pós secos por *spray drying* (RAMAKRISHNAN, 2017). Os valores de aW foram inferiores a 0,3 sendo semelhantes aos relatados por Castro-Muñoz; Barraggán-Huerta; Yáñez-Fernández (2015) para suco clarificado da polpa de figo-da-índia seca por *spray drying*. A higroscopicidade variou em torno de 11 ~ 12%, e a menor higroscopicidade ocorreu quando a maltodextrina foi combinada com fécula de mandioca.

A solubilidade das microcápsulas foi em torno de 99% e o tipo de material carreador utilizado não teve efeito significativo na solubilidade dos pós, como também foi observado em um estudo com extrato fenólico da casca de uva (KUCK; NOREÑA, 2016) A solubilidade em água em torno de 90% foi determinada em trabalhos anteriores para microcápsulas de suco de uva e extrato de beterraba produzidas em misturas com maltodextrina (ZUANON et al., 2019; CANO-CHAUCA et al., 2005; MOSER; SOUZA; NICOLETTI, 2017). A alta solubilidade dos

pós é devido ao uso de materiais solúveis em água, principalmente a maltodextrina (CASTRO-MUÑOZ; BARRAGGÁN-HUERTA; YÁÑEZ-FERNÁNDEZ, 2015).

Os valores obtidos para o ângulo de contato - medida que relaciona a capacidade de molhamento entre uma superfície e um líquido, neste caso a água - foram próximos a 90º para as três formulações em pó. Os pós secos por *spray drying* apresentam um ângulo de contato em torno de 90º, conforme relatado por Pereira; Cattelan; Nicoletti (2019) para microcápsulas de óleo essencial de pimenta rosa e por Galet et al. (2004) para cacau em pó. Ângulos de contato em torno de 90° indicam que os pós apresentam boa capacidade de molhamento na água, favorecendo a dispersibilidade.

Tabela 6. Propriedades físico-químicas do extrato das flores da ervilha-borboleta seco por *spray drying* com maltodextrina (MD), fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) e gelatina/maltodextrina (GMD) como agentes carreadores (média ± DP)*.

	MD	**FMD**	**GMD**
Antocianinas totais (mg/L)	38,92 ± 0,21 [a]	38,82 ± 2,20 [a]	38,99 ± 1,95 [a]
Retenção de antocianinas (%)	92,02 ± 0,49 [a]	91,78 ± 5,20 [a]	92,18 ± 4,62 [a]
Rendimento (%)	80,63 ± 1,60 [a]	42,83 ± 2,30 [c]	60,90 ± 2,72 [b]
Umidade b.s. (%)	2,06 ± 0,03 [c]	3,36 ± 0,08 [a]	2,75 ± 0,27 [b]
aW	0,16 ± 0,02 [b]	0,16 ± 0,06 [b]	0,24 ± 0,01 [a]
Ângulo de contato	88,4 ± 0,81 [a]	88,6 ± 1,28 [a]	89,5 ± 0,23 [a]
Solubilidade (%)	99,18 ± 0,68 [a]	99,27 ± 1,4 [a]	99,37 ± 0,33 [a]
Higroscopicidade (%)	12,3 ± 0,06 [a]	11,05 ± 0,29 [b]	12,36 ± 0,09 [a]
L*	67,67 ± 0,01 [b]	64,33 ± 0,06 [c]	69,30 ± 0,02 [a]
a*	3,18 ± 0,01 [b]	3,64 ± 0,03 [a]	-1,76 ± 0,01 [c]
b*	-16,53 ± 0,02 [b]	-17,7 ± 0,05 [c]	-13,07 ± 0,01 [a]
Croma*	16,84 ± 0,02 [b]	18,07 ± 0,05 [a]	13,19 ± 0,01 [c]
hue (º)	280,89 ± 0,05 [b]	281,61 ± 0,05 [a]	262,32 ± 0,07 [c]

*Letras diferentes na mesma linha indicam médias estatisticamente diferentes pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

5.4.3 Retenção de antocianinas

Não houve diferenças significativas entre o teor de antocianinas totais e sua retenção para os pós produzidos com diferentes formulações (MD, FMD e GMD) (Tabela 6). Os resultados indicam que os materiais utilizados como agentes carreadores e suas combinações foram eficazes para a proteção desses compostos durante a secagem, pois os valores de retenção foram superiores a 90% para as três formulações de pós. Perdas de polifenóis durante o processo de secagem podem ocorrer devido à exposição ao oxigênio e altas temperaturas, o que pode causar degradação (KUCK; NOREÑA, 2016), mas o uso da maltodextrina pura (MD) como agente carreador e suas combinações com fécula de mandioca (FMD) e gelatina (GMD) apresentaram a mesma eficiência no encapsulamento de antocianinas e sua proteção contra degradação durante a secagem.

Os resultados semelhantes observados para os diferentes materiais podem ser atribuídos à alta proporção de agentes carreadores utilizados nas formulações, pois o extrato das flores apresentou um teor de sólidos solúveis em torno de 2 °Brix e todas as formulações utilizaram 20% de agente carreador. Essa proporção de carreadores de secagem é superior à utilizada por Moser et al. (2017) que, ao secar suco de uva, observaram diferenças na retenção de antocianinas para diferentes misturas de proteína/maltodextrina. Teores elevados de sólidos na formulação a ser seca são importantes para proteger os compostos bioativos durante o processamento, devido ao menor tempo necessário para formar uma matriz protetora eficiente que é capaz de prender o material ao núcleo.

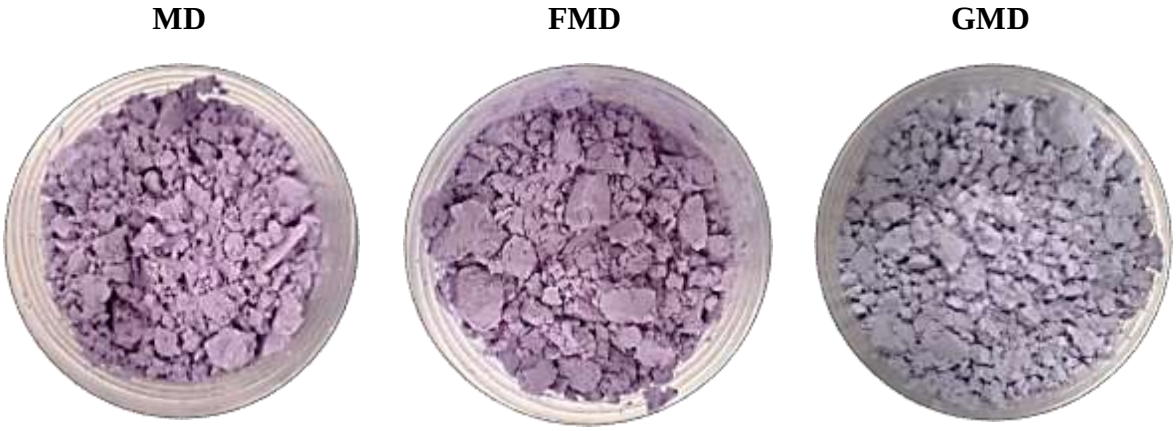
5.4.4 Avaliação colorimétrica

Os corantes têm sido amplamente utilizados por indústrias em vários segmentos, como têxteis, alimentos, cosméticos, pintura e produtos farmacêuticos, desempenhando um papel importante no fornecimento de produtos mais atraentes para os consumidores (PARMAR; SINGH, 2018). Na indústria de alimentos, a cor é um dos atributos mais utilizados na avaliação da qualidade, pois a aparência do produto é um fator essencial de aceitabilidade. A cor dos pós é um aspecto visual atraente para os consumidores, representa um produto alimentar original e é um fator crucial na sua aceitação (JAFARI; GHALEGI; DEHNAD; 2017).

O tipo de material carreador utilizado na secagem por *spray drying* do extrato da ervilha-borboleta afetou significativamente os resultados de cores dos pós (Tabela 6). A coordenada b* negativa predominou em todas as formulações, indicando uma tendência ao azul, como era

esperado. Os valores obtidos para a* foram positivos (vermelho) para as formulações MD e FMD, enquanto a formulação GMD apresentou um valor negativo para a coordenada a* (verde). Com base nos valores de L*, o pó GMD apresentou a maior luminosidade, enquanto o pó FMD foi o mais escuro. Como evidenciado pelos valores de croma, o tratamento GMD apresentou a menor saturação e o FMD apresentou uma cor mais vívida. Comparando os valores de hue (º) e tomando como referência 0º ou 360º (vermelho), 90º (amarelo), 180º (verde) e 270º (azul) (KUCK; NOREÑA, 2016), a diferença entre as amostras MD e FMD foi pequena, com valores em torno de 281º, no quadrante entre azul e vermelho e indicando tendência à cor violeta. Em contraste, a amostra GMD apresentou hue (º) no quadrante entre o verde e azul, tendendo a um azul mais claro, como pode ser visto nas imagens dos pós apresentados na Figura 14. Isso pode ser resultado da cor azul do extrato em combinação com a cor amarela da gelatina (a* = 2,38; b* = 20,32), em contraste com a cor branca da maltodextrina (a* = -0,17; b* = 5,71) e fécula de mandioca (a* = 0,36; b* = 2,06).

Figura 14. Pós obtidos do extrato das flores da ervilha-borboleta produzidos por *spray drying* utilizando maltodextrina (MD), fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) e gelatina/maltodextrina (GMD) como agentes carreadores.



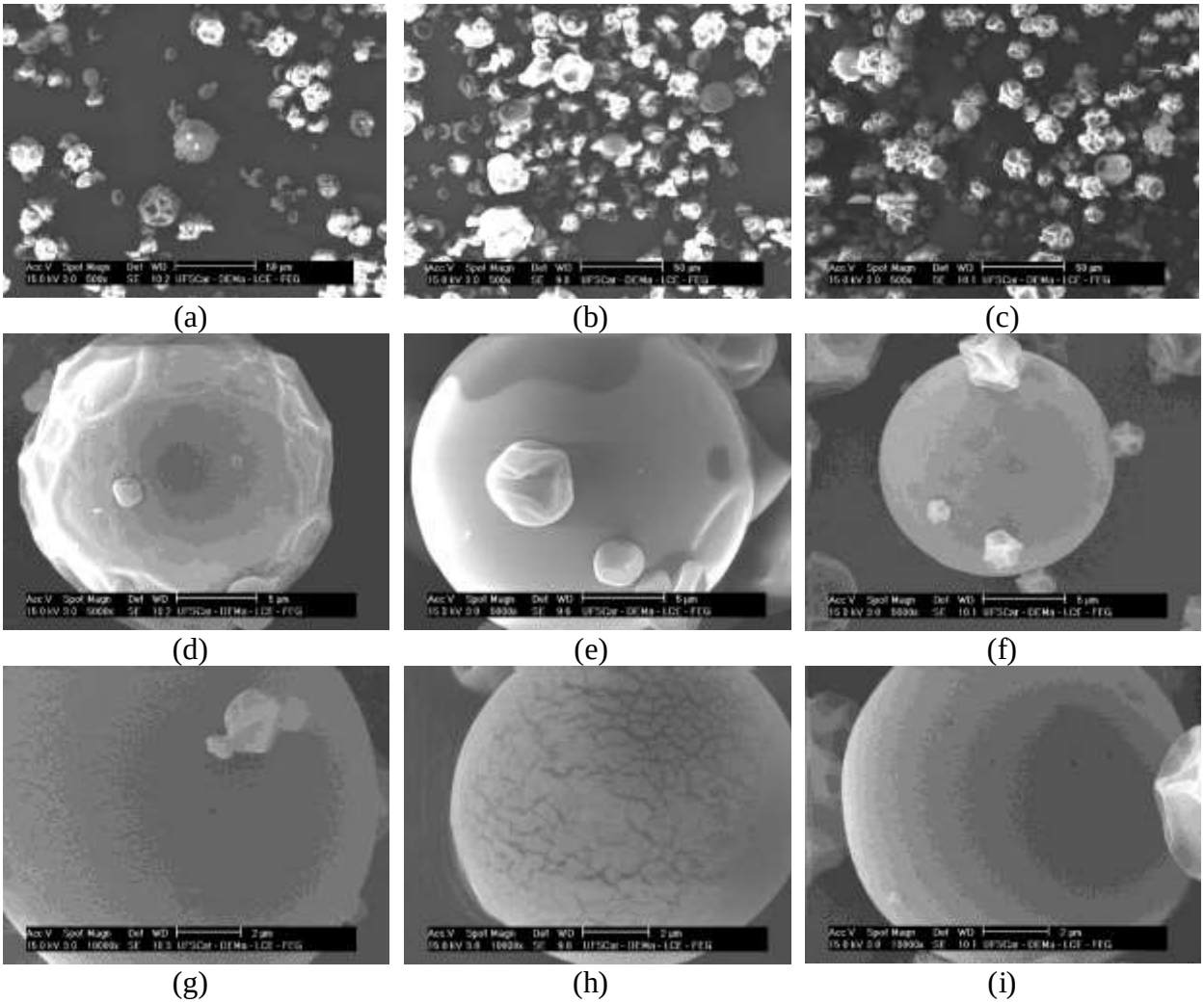
Fonte: AUTORA, 2019.

5.4.5 Morfologia das partículas

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos pós MD, FMD e GMD (Figura 15) exibiram estruturas predominantemente esféricas, apresentando concavidades e superfícies rugosas, também observadas por outros autores (TONON et al., 2009; KUCK; NOREÑA, 2016) sendo típicas de materiais produzidos por secagem por *spray drying*. Elevadas

taxas de evaporação da água durante o processo de secagem formam partículas côncavas e consequente contração ou retração das superfícies (KUCK; NOREÑA, 2016). No entanto, as partículas obtidas do extrato da ervilha-borboleta produzidas com diferentes agentes carreadores apresentaram diferentes aspectos na microestrutura.

Figura 15. Microscopias dos pós obtidos do extrato das flores da ervilha-borboleta produzidos por *spray drying* utilizando maltodextrina (MD) (a, d, g), fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) (b, e, h) e gelatina/maltodextrina (GMD) (c, f, i) como agentes carreadores, com ampliação de 500x, 5000x e 10.000x.



(a) (b) (c)

(d) (e) (f)

(g) (h) (i)

Fonte: AUTORA, 2019.

As partículas produzidas com GMD apresentaram uma distribuição mais aglomerada que os pós MD e FMD. Por outro lado, o pó GMD mostrou estruturas de partículas que parecem ser mais rígidas, com maior esfericidade, superfície mais suave, menos concavidades e menos evidência de fissuras quando comparadas às produzidas com MD e FMD, o que podem estar

associado à presença de gelatina e sua capacidade de formar filmes. Resultados semelhantes foram observados por Castro-Muñoz; Barragán-Huerta; Yáñez-Fernández (2015), Sánchez et al. (2006) e Saénz et al. (2009) que utilizaram misturas de gelatina/maltodextrina e maltodextrina DE 10 pura como agentes carreadores para a secagem por *spray drying* de extratos ricos em betalaína.

Com base nos resultados do presente trabalho, é possível supor que a mistura de gelatina/maltodextrina seja mais vantajosa que a maltodextrina pura como agente carreador. Segundo Fazaeli (2012), altos níveis de maltodextrina na formulação resultam em partículas com superfícies encolhidas, pois a maltodextrina tende a migrar para a superfície, reduzindo sua resistência mecânica.

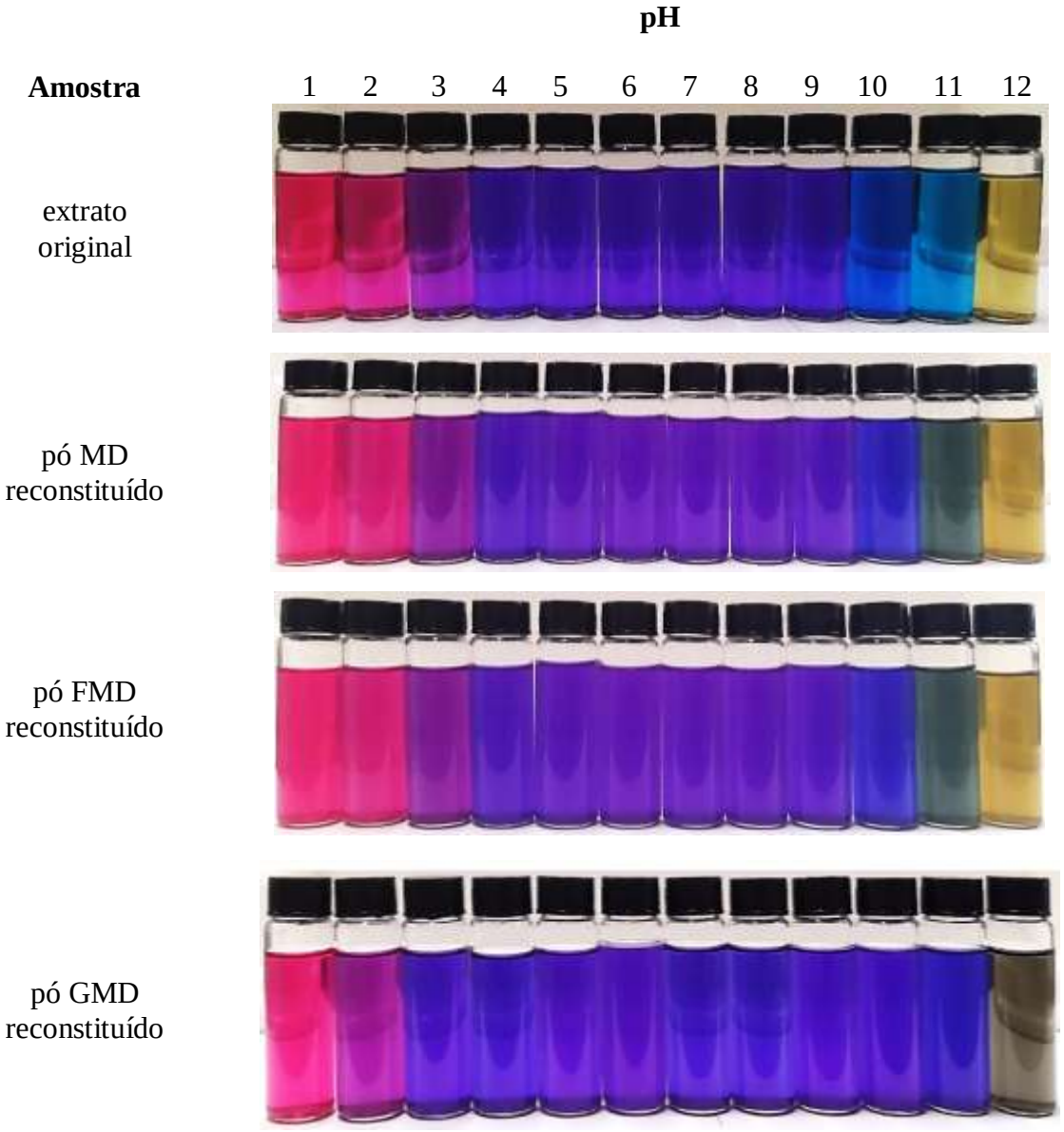
5.4.6 Propriedades colorimétricas do extrato líquido e pós reconstituídos em diferentes pHs

Sabe-se que as antocianinas alteram a cor de acordo com o pH do meio, por isso é importante investigar o comportamento colorimétrico de extratos vegetais ricos nesses compostos. Os parâmetros de cor do extrato líquido original das flores da ervilha-borboleta e dos pós reconstituídos obtidos após o processo de *spray drying* (MD, FMD e GMD) foram avaliados em diferentes pHs, na faixa de 1~12. A comparação da cor visual dos pós reconstituídos e do extrato líquido original pode ser observada na Figura 16.

A Figura 16 mostra que o processamento do extrato das flores da ervilha-borboleta em pó com o uso de diferentes agentes carreadores, em geral, permitiu a manutenção das mesmas características de cor após a reconstituição. Esse é um resultado importante, pois demonstra que o extrato após a secagem por *spray drying* pode manter a cor do produto original (MOSER et al., 2017), embora tenham ocorrido pequenas variações entre os hue (º) para as diferentes formulações em pó (Tabela 7).

No círculo cromático, a faixa de cores azuis correspondente a valores de hue (º) de 180º representa o ciano, 210º corresponde ao cobalto, 240º é representado por azul e 270º representa o violeta (SITI AZIMA; NORIHAM; MANSHOOR, 2017). Considerando a faixa de cores de azul-ciano a azul-magenta compreendendo valores de hue (º) entre 201° e 280° (WORKWITHCOLOR, 2019) o extrato original e os pós MD e FMD reconstituídos apresentaram tonalidade azul em valores de pH variando de 4~10, enquanto que com a formulação GMD a cor azul apareceu em uma faixa maior (pH 3~11).

Figura 16. Escala de cores para o extrato original das flores da ervilha-borboleta e pós reconstituídos após secagem por *spray drying*, produzidos com maltodextrina (MD), fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) e gelatina/maltodextrina (GMD) em diferentes valores de pH.



Fonte: AUTORA, 2019.

Tabela 7. Variação do hue (º) do extrato líquido original das flores da ervilha-borboleta e dos pós reconstituídos após a secagem por *spray drying* produzidos com maltodextrina (MD), fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) e gelatina/maltodextrina (GMD) em diferentes valores de pH (média ± DP)*.

	hue (º)				**ΔE***		
pH	**Extrato**	**MD**	**FMD**	**GMD**	**MD**	**FMD**	**GMD**
1	341,98 ± 0,01^{d}	345,52 ± 0,04^{c}	347,48 ± 0,03^{a}	346,38 ± 0,10^{b}	4,06	5,82	4,97
2	331,48 ± 0,01^{d}	337,39 ± 0,02^{b}	339,54 ± 0,01^{a}	331,87 ± 0,06^{c}	5,15	6,89	4,09
3	303,55 ± 0,01^{a}	302,07 ± 0,03^{b}	303,60 ± 0,01^{a}	276,03 ± 0,03^{c}	3,43	4,92	19,16
4	278,58 ± 0,02^{a}	277,10 ± 0,03^{c}	277,40 ± 0,05^{b}	269,19 ± 0,01^{d}	4,09	5,57	8,18
5	274,08 ± 0,02^{a}	273,08 ± 0,11^{b}	274,14 ± 0,01^{a}	266,42 ± 0,03^{c}	3,28	5,03	7,31
6	272,73 ± 0,03^{c}	273,82 ± 0,03^{a}	273,67 ± 0,03^{b}	265,55 ± 0,01^{d}	3,14	5,13	7,10
7	272,28 ± 0,02^{c}	272,93 ± 0,00^{b}	273,14 ± 0,03^{a}	265,07 ± 0,06^{d}	2,95	5,08	7,11
8	270,76 ± 0,02^{c}	272,10 ± 0,00^{a}	271,97 ± 0,02^{b}	264,34 ± 0,03^{d}	3,01	5,12	6,81
9	269,12 ± 0,02^{a}	266,60 ± 0,00^{b}	265,30 ± 0,07^{c}	261,66 ± 0,04^{d}	3,37	5,78	7,38
10	233,66 ± 0,54^{a}	204,32 ± 0,08^{d}	216,82 ± 0,17^{c}	220,93 ± 0,13^{b}	18,93	11,48	9,64
11	208,44 ± 0,12^{a}	150,80 ± 0,02^{d}	153,25 ± 0,08^{c}	190,16 ± 0,06^{b}	32,13	31,77	14,01
12	109,24 ± 0,01^{b}	102,62 ± 0,05^{c}	102,58 ± 0,02^{c}	133,52 ± 0,11^{a}	12,25	12,31	26,17

*Letras diferentes na mesma linha indicam médias estatisticamente diferentes pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Dependendo do pH do meio, o extrato líquido e as formulações em pó apresentam uma gama de cores que permite sua aplicação a uma ampla variedade de produtos. As antocianinas presentes nas pétalas das flores da ervilha-borboleta são os pigmentos responsáveis pela cor azul-violeta-vermelho das flores. As antocianinas são vermelhas em soluções ácidas e azuis em meio básico, o que permite que o extrato das flores da ervilha-borboleta atue como um indicador de pH e possa ser aplicado como um indicador ácido-base natural. Os indicadores ácido-base naturais são substâncias extraídas por maceração em água de vegetais ricos em antocianinas, como repolho roxo, e que mudam de cor de acordo com o pH do meio. Os cátions flavílios presentes na estrutura molecular das antocianinas absorvem a luz em diferentes comprimentos de onda, dependendo do nível de pH, produzindo variações de cor (SAPTARINI; SURYASAPUTRA; NURMALIA, 2015; AMAOLO, 2017). No pH 1, a estrutura predominante é a do cátion flavílio e as cores são vermelho e púrpura, ao passo que no pH 4 predominam bases quinoidais e a coloração se torna azul. A intensidade da cor azul aumenta com a presença de grupos hidroxila. As antocianinas geralmente são estáveis em pH entre 1~4, apresentando degradação acima do pH 7 (MOJICA; BERHOW; MEJIA, 2017; GIULIANI; CERRETANI; CICHELLI, 2016).

As variações de cor dos pós reconstituídos secos por *spray drying* com referência ao extrato líquido original em diferentes valores de pH foram quantificadas pela variação total da cor (ΔE) (Eq. 8) (Tabela 7). Valores de ΔE entre 0 e 1,5 são classificados como pequenos, pois a diferença não pode ser detectada visualmente. Para valores de ΔE entre 1,5 e 5, a diferença de cor pode ser distinguida visualmente (OBÓN et al., 2009). A cor do produto pode ser afetada pelo agente carreador, sua concentração, cor natural e reações em altas temperaturas de secagem (TONTUL; TOPUZ, 2017).

De acordo com a diferença total de cores calculada para as amostras, é possível observar que os valores mais altos de ΔE ocorreram para pH ≥ 10. É interessante observar que, apesar da amostra GMD apresentar valores mais altos de ΔE em quase toda a faixa de pH avaliada, os respectivos valores em pH 10 e 11 foram inferiores aos das amostras MD e FMD, indicando que a natureza do agente carreador afeta a estabilidade da cor do extrato da flor. A aparente proteção exercida pela gelatina está de acordo com as características morfológicas dos pós, conforme discutido no item 5.4.5.

5.5. Isotermas de sorção de água

Os dados experimentais da umidade de equilíbrio para os pós produzidos com maltodextrina (MD), fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) e gelatina/maltodoextrina (GMD) armazenados a 25 ºC em 7 soluções salinas encontram-se na Tabela 8.

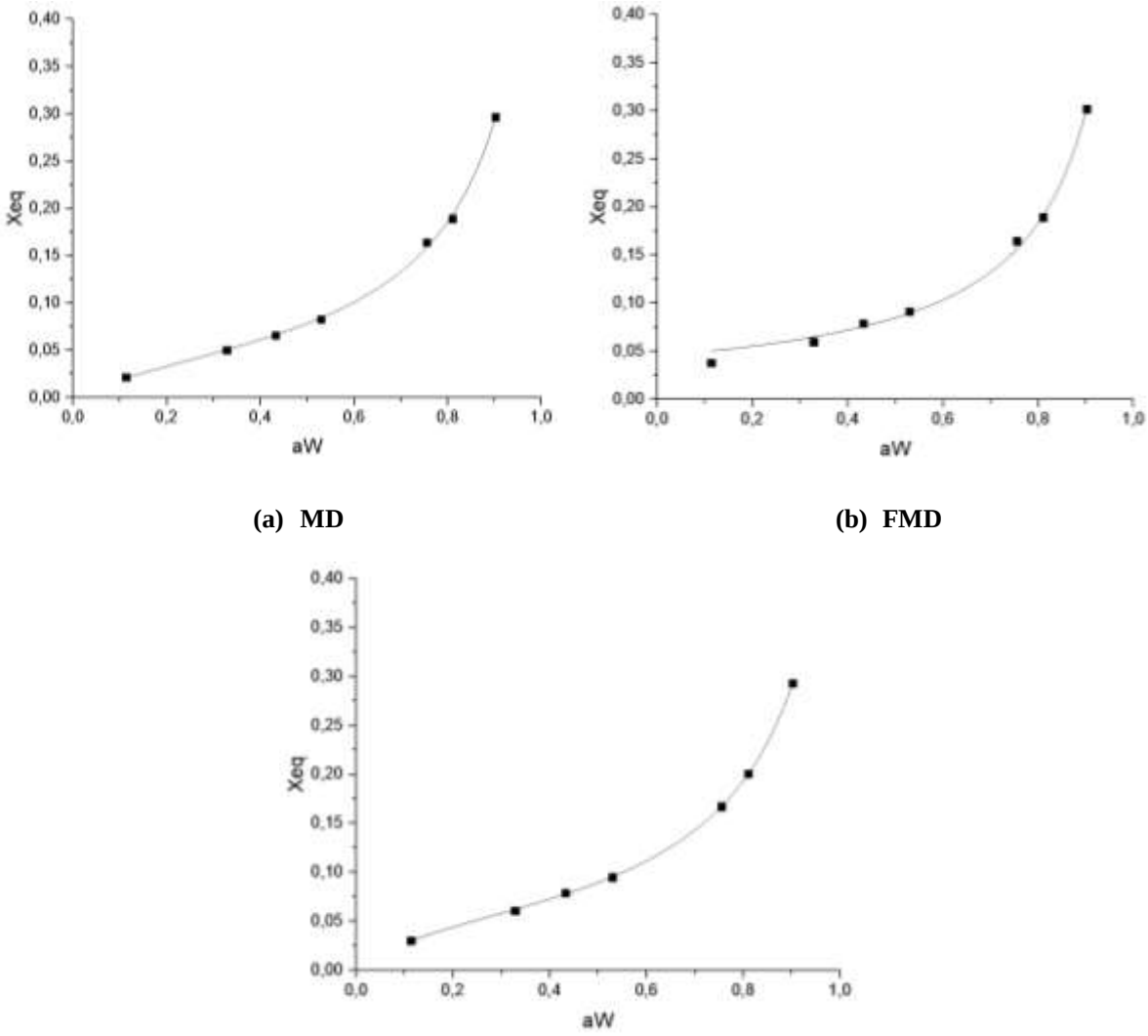
Tabela 8. Dados experimentais para a umidade de equilíbrio das amostras MD, FMD e GMD.

Atividade de água (Aw)	**Umidade de equilíbrio (Xeq)**		
	MD	FMD	GMD
0,11	0,021 ± 0,005	0,038 ± 0,005	0,030 ± 0,001
0,33	0,050 ± 0,000	0,059 ± 0,001	0,060 ± 0,002
0,43	0,065 ± 0,001	0,078 ± 0,001	0,078 ± 0,001
0,53	0,082 ± 0,006	0,091 ± 0,001	0,094 ± 0,004
0,75	0,164 ± 0,001	0,164 ± 0,002	0,167 ± 0,009
0,81	0,189 ± 0,007	0,189 ± 0,011	0,200 ± 0,147
0,90	0,296 ± 0,009	0,301 ± 0,023	0,292 ± 0,008

De acordo com a Tabela 8, é possível observar que o aumento da umidade de equilíbrio (Xeq) dos pós é proporcional ao aumento da atividade de água (aW), o que significa que as amostras se tornam mais higroscópicas com a dissolução da maltodextrina. Comportamento semelhante foi relatado por Zuanon-Sardella (2016) ao avaliar o comportamento de sorção do extrato de betalaína seco por *spray drying*, utilizando a combinação de maltodextrina/amido modificado como carreadores. As três amostras apresentaram valores de umidade de equilíbrio muito semelhantes para os mesmos valores de aW, os quais podem ser considerados muito baixos, demostrando que as partículas são pouco higroscópicas.

De acordo com Celestino (2010), a baixa higroscopicidade é importante para impedir o crescimento microbiano em um produto, pois mantém as partículas de pó com baixa atividade de água. O modelo de GAB, escolhido para representar os dados de sorção dos pós (Figura 17), foi ajustado aos resultados e apresentou resultados satisfatórios para o ajuste, coeficiente de determinação (R^2) e raiz do erro médio relativo (E) calculados.

Figura 17. Isotermas de sorção do extrato das flores de ervilha-borboleta em pó (a) maltodextrina (MD); (b) fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) e (c) gelatina/maltodextrina (GMD) a 25 ºC, incluindo o ajuste do modelo GAB.



(a) MD **(b) FMD**

(c) GMD

Fonte: AUTORA, 2019

De acordo com a classificação de Brunauer; Emmett; Teller (1938), as curvas apresentam formato tipo III, também observado por Vásquez et al. (2013) para isotermas de sorção da polpa de mirtilo liofilizada e por Zuanon-Sardella (2016) para o extrato de beterraba em pó obtido por *spray drying*. A umidade de equilíbrio aumentou lentamente na faixa de valores de aW entre 0,1 a 0,5 enquanto que acima dessa faixa houve um aumento acentuado para todas as amostras. Na região (aw > 0,5), a água possui influência predominante na estabilidade do pó, podendo resultar em reações indesejáveis e atuar na forma de moléculas livres dissolvendo constituintes (MOSER, 2016).

Os parâmetros obtidos para o ajuste do modelo de GAB são apresentados na Tabela 9. De acordo com Tonon et al. (2009), o valor da umidade da monocamada (Xm) é considerado um valor importante para garantir a estabilidade dos alimentos, pois indica a quantidade de água fortemente adsorvida em sítios ativos específicos da superfície do alimento. Os valores de Xm para as formulações dos pós do extrato das flores da ervilha borboleta utilizando diferentes carreadores variaram de 4,4% a 5,6% (base seca). Os autores Tonon et al. (2009) e Mara Riguetto e Netto (2005), ao processar suco de açaí e acerola por *spray drying*, respectivamente, utilizando maltodextrina como carreador, obtiveram valores de 5% para a umidade da monocamada (Xm).

A constante C é referente ao calor de sorção e a constante k está relacionada às propriedades das moléculas da multicamada e influenciam no comportamento das curvas das isotermas (MARA RIGHETTO; NETTO, 2005). Valores mais elevados de C representam maior quantidade de calor no processo de adsorção de água pelos pós. Já os valores elevados obtidos para a constante k, como observado para as três amostras (k > 0,8) indicam que as moléculas da multicamada se apresentam em estado líquido (QUIRIJINS et al., 2005).

Tabela 9. Parâmetros para o modelo de GAB ajustado às isotermas de sorção de água das amostras em pó maltodextrina (MD), fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) e gelatina/maltodextrina (GMD) a 25 ºC.

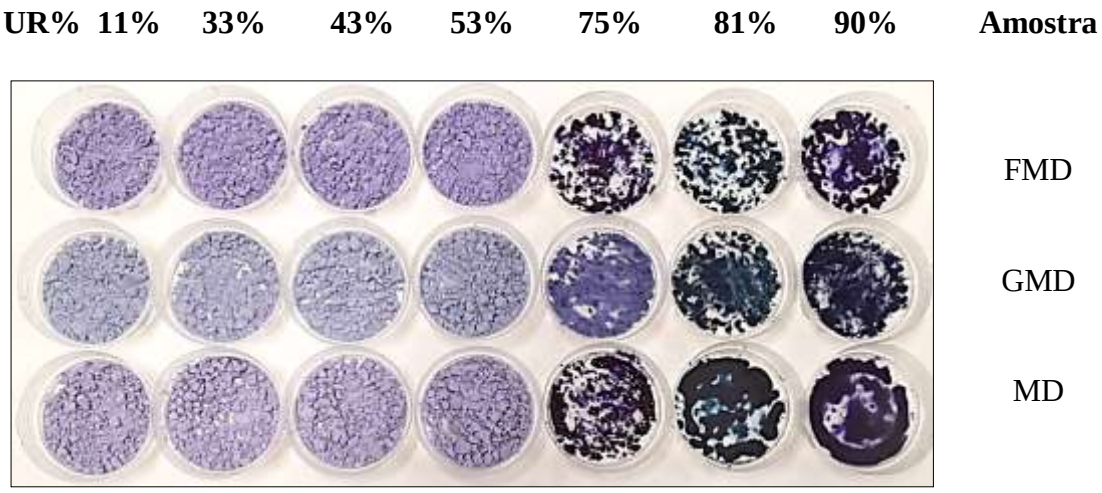
Parâmetro	MD	FMD	GMD
Xm	0,0537	0,0448	0,0569
C_{GAB}	4,49	5,89	7,83
k_{GAB}	0,917	0,945	0,899
R^2	0,9986	0,9925	0,9999
E	1,98	7,50	0,738

onde: Xm = umidade da monocamada (g/g matéria seca), C_{GAB} e k_{GAB} são constantes do modelo de GAB.

A Figura 18 apresenta os pós obtidos do extrato das flores da ervilha borboleta utilizando maltodextrina (MD), fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) e gelatina/ maltodextrina (GMD) e após o período de armazenamento, a 25 ºC, nas 7 aW avaliadas. Como é possível observar, na faixa de aW entre 0,11 a 0,53 as amostras MD, FMD e GMD apresentaram comportamento muito semelhante entre si. Somente em aW 0,75 foi possível perceber o início do colapso. Resultados semelhantes foram observados por (MOSER; 2016) em trabalho de

secagem do suco de uva por *spray drying*, utilizando misturas de SPI/maltodextrina e WPC/maltodextrina.

Figura 18. Aspecto das amostras em pó maltodextrina (MD), fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) e gelatina/maltodextrina (GMD) armazenadas a 25ºC em diferentes umidades relativas.



Fonte: AUTORA, 2019.

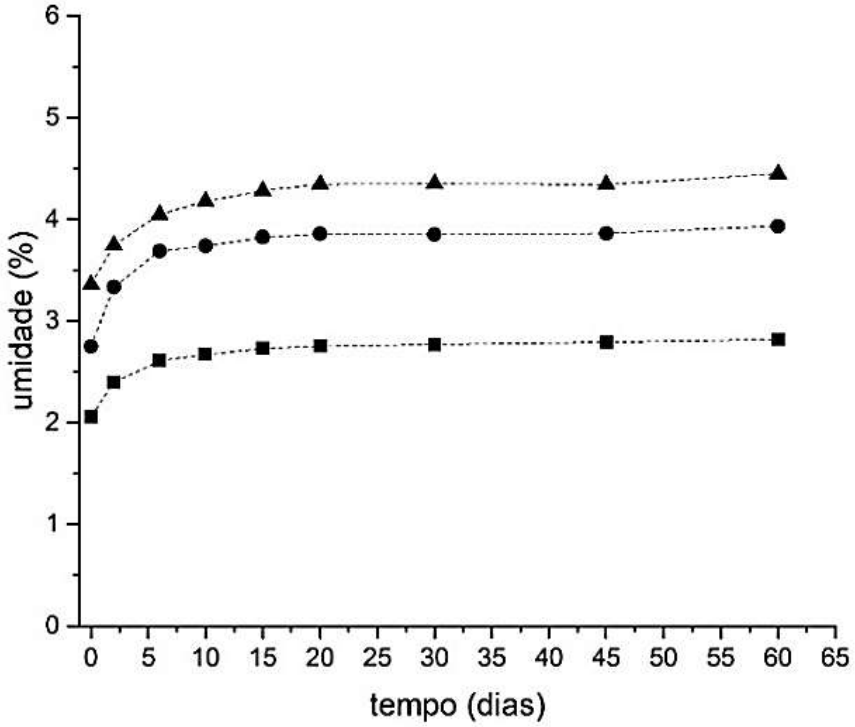
5.6. Estabilidade ao armazenamento

5.6.1 Higroscopicidade

Durante o armazenamento os pós avaliados apresentaram baixa higroscopicidade para as três formulações avaliadas, pois a maltodextrina apresenta pequenos números de grupos hidrofílicos, absorvendo pouca umidade e tornando o pó mais estável (ZUANON-SARDELLA, 2016). A estabilidade do pó é importante, pois a preservação de uma baixa atividade de água impede o crescimento microbiológico.

Como pode ser visto pela Figura 19, a formulação com apenas maltodextrina apresentou uma curva mais suave para o ganho de umidade ao longo do tempo, em comparação com as curvas dos pós obtidos das misturas de gelatina/maltodextrina e féculas de mandioca/gelatina, que absorveram um pouco mais de umidade. Como apresentado na Tabela 3, a gelatina e fécula de mandioca são materiais que apresentaram maior umidade em relação à maltodextrina e consequentemente resultaram produtos com maior umidade do que os pós formulados apenas com maltodextrina.

Figura 19. Higroscopicidade dos pós maltodextrina (MD) (■), fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) (▲) e gelatina/maltodextrina (GMD) (●) ao longo do armazenamento t = 0 a t = 60 dias (25 ºC / UR 33%).



Fonte: AUTORA, 2019.

5.6.2 Antocianinas totais

Os valores obtidos para o conteúdo de antocianinas totais calculados para as amostras durante o armazenamento são apresentados na Tabela 10. Após armazenamento durante 60 dias, o conteúdo de antocianinas totais nas formulações em pó diminuiu em comparação com o conteúdo inicial no tempo 0.

O extrato das flores da ervilha borboleta formulado com GMD apresentou a menor perda de antocianinas ao longo do tempo, seguido pelos tratamentos com MD e FMD. Esse resultado revelou que a formulação com GMD pode formar uma parede protetora eficaz contra a degradação das antocianinas. Para a formulação FMD foi observada uma rápida diminuição da quantidade de antocianinas. Moser (2016) após 30 dias de armazenamento observou uma alta taxa de degradação das antocianinas para o suco de uva em pó produzido com SPI/maltodextrina e WPC/maltodextrina. Durante os 60 dias seguintes as perdas das antocianinas diminuíram, mostrando a estabilização do composto fenólico e a eficiência do processo de secagem.

Tabela 10. Conteúdo de antocianinas totais para as formulações em pó com maltodextrina (MD), fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) e gelatina/maltodextrina (GMD) durante o armazenamento (média ± DP)*.

Tempo (dias)	MD	FMD	GMD
0	42,84 ± 0,47 ^{ab}	48,59 ± 0,17 ^{a}	42,34 ± 0,32 ^{cd}
2	40,44 ± 0,66 ^{cd}	44,78 ± 0,65 ^{b}	42,48 ± 0,36 ^{c}
6	41,98 ± 0,17 ^{abc}	41,48 ± 0,26 ^{cd}	41,11 ± 0,84 ^{def}
10	41,44 ± 0,20 ^{bc}	43,53 ± 0,45 ^{bc}	39,97 ± 0,30 ^{f}
15	41,61 ± 0,32 ^{bc}	42,03 ± 0,23 ^{bc}	42,01 ± 0,49 ^{cde}
20	43,45 ± 0,45 ^{a}	38,72 ± 1,52 ^{d}	43,88 ± 0,20 ^{ab}
30	42,51 ± 0,51 ^{ab}	41,49 ± 0,66 ^{cd}	44,08 ± 0,53 ^{a}
45	42,31 ± 1,02 ^{ab}	42,17 ± 2,09 ^{bc}	40,87 ± 0,26 ^{ef}
60	39,40 ± 0,58 ^{d}	41,93 ± 0,93 ^{bc}	42,64 ± 0,30 ^{bc}

*Letras diferentes na mesma coluna indicam médias estatisticamente diferentes pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

A rápida diminuição da quantidade de antocianinas durante o armazenamento pode ser atribuída à degradação dos compostos que permaneceram na superfície das microesferas (CANO-HIGUITA; MALACRIDA; TELIS, 2015). As antocianinas fora das partículas têm maior contato com o oxigênio, resultando na sua degradação (TONON; BRABET; HUBINGER, 2010). A adsorção de água, que ocorreu durante o armazenamento, também pode ser responsável pela degradação inicial mais rápida das antocianinas. Além disso, o tratamento com MD, que mostrou a menor absorção de água durante o armazenamento, também mostrou a menor taxa de degradação de antocianinas. Segundo Tonon, Brabet e Hubinger (2010), o aumento do teor de água implica em maior mobilidade molecular, o que pode resultar em degradação do composto. Dessa forma, é importante proteger o suco em pó da água, pois a umidade também pode ser responsável pela degradação das antocianinas.

5.6.3 Avaliação colorimétrica

Na Tabela 11, observam-se os valores obtidos para o hue (º) das amostras em pó, avaliadas durante os tempos 0, 2, 6, 10, 15, 20, 30, 45 e 60 dias de estocagem a 25ºC e UR 33%.

Pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$) é possível observar que os valores do ângulo de tonalidade avaliados para as amostras nos diferentes tempos apresentaram pequenas alterações durante o

armazenamento. A manutenção da cor original de um produto processado ou armazenado é, muitas vezes, difícil pelas possibilidades de reações que os vários tipos de pigmentos naturais apresentam (ARAÚJO, 2004). Os corantes naturais são passíveis de sofrerem reações de oxidação, isomerização, foto-oxidação ou formação de complexos metálicos (MORITZ, 2005).

Pode-se observar, em geral, que o hue (º) vai diminuindo com o tempo de armazenamento, o que pode ser resultado do aumento da concentração de produtos de degradação nas amostras. Porém, através dos cálculos da diferença total de cor (ΔE) dos pós com relação a amostra inicial no tempo 0, os valores obtidos para a formulação com MD variaram de 0,89 ~1,53; a formulação FMD de 0,55 ~ 1,47 e a formulação GMD de 1,02 ~ 1,66; resultados que se encontram dentro do esperado para pequenas diferenças de cor de acordo com a literatura ($0 < \Delta E < 1,5$).

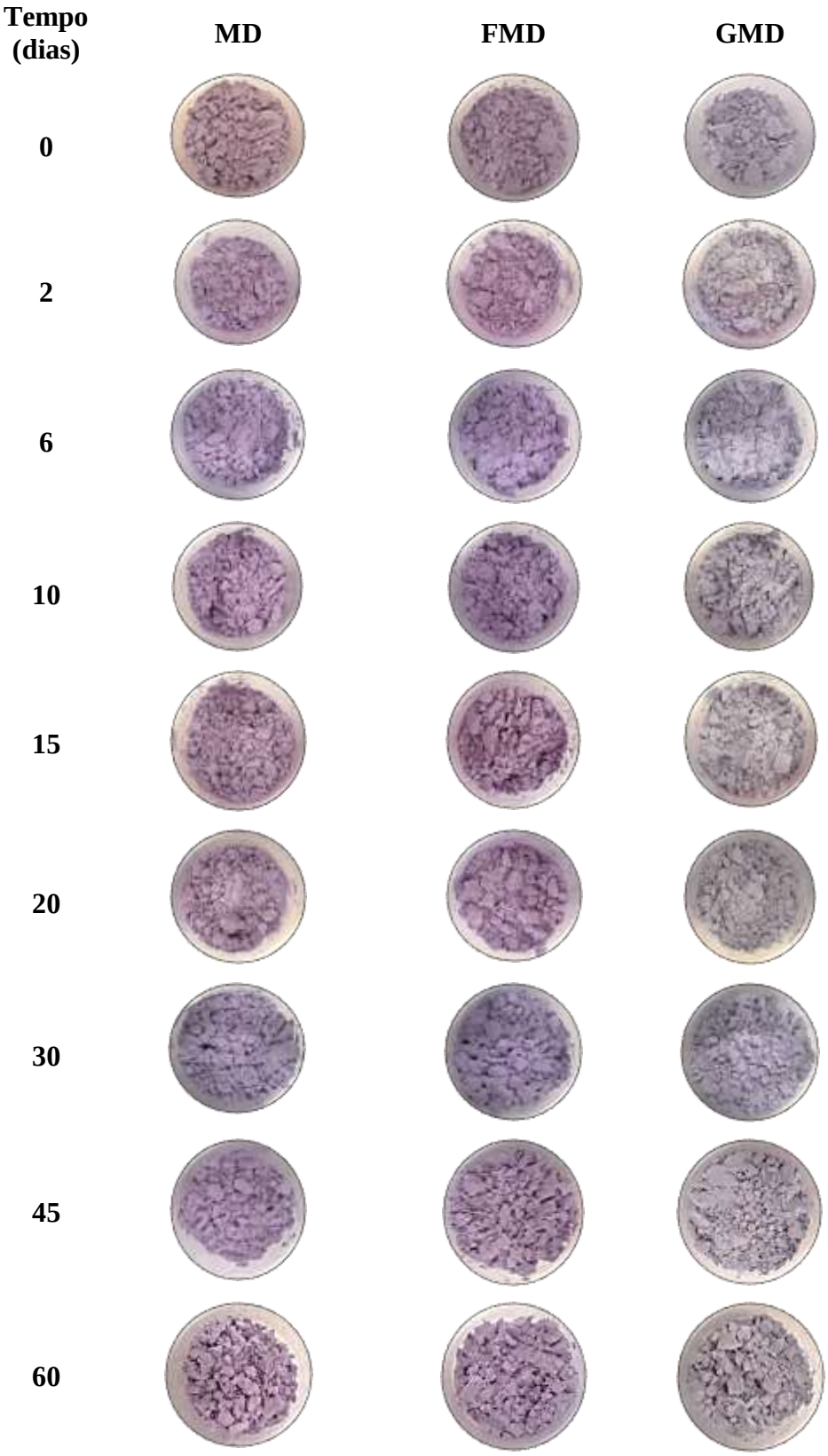
Tabela 11. Variação do hue (º) dos pós produzidos com maltodextrina (MD), fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) e gelatina/maltodextrina (GMD) ao longo do tempo de armazenamento (média ± DP)*.

Tempo (dias)	hue (º)			ΔE*		
	MD	FMD	GMD	MD	FMD	GMD
0	281,97 ± 0,06 ^{a}	282,17 ± 0,04 ^{a}	263,35 ± 0,06 ^{f}	-	-	-
2	280,55 ± 0,06 ^{b}	281,07 ± 0,02 ^{b}	264,82 ± 0,07 ^{cd}	0,89	0,55	1,23
6	279,08 ± 0,07 ^{d}	280,03 ± 0,17 ^{cd}	265,12 ± 0,14 ^{a}	1,53	1,05	1,66
10	279,43 ± 0,05 ^{c}	280,11 ± 0,04 ^{c}	265, 02 ± 0,05 ^{ab}	1,33	0,98	1,26
15	278,96 ± 0,05 ^{d}	279,75 ± 0,04 ^{cde}	264,90 ± 0,02 ^{bcd}	1,42	1,19	1,25
20	278,68 ± 0,01 ^{e}	279,50 ± 0,06 ^{def}	264,97 ± 0,01 ^{abc}	1,37	1,10	1,35
30	278,30 ± 0,05 ^{f}	278,88 ± 0,01 ^{g}	264,62 ± 0,09 ^{e}	1,49	1,31	1,02
45	278,23 ± 0,06 ^{f}	278,99 ± 0,06 ^{fg}	264,79 ± 0,03 ^{cde}	1,52	1,45	1,33
60	278,23 ± 0,01 ^{f}	279,23 ± 0,56 ^{efg}	264,73 ± 0,03 ^{de}	1,53	1,47	1,33

*Letras diferentes na mesma coluna indicam médias estatisticamente diferentes pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Pela Figura 20, pode-se observar que a composição dos agentes carreadores das microcápsulas não alterou visualmente a aparência física dos pós MD, FMD e GMD ao fim do período de armazenamento de 60 dias.

Figura 20. Aspecto dos pós formulados com maltodextrina (MD), fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) e gelatina/maltodextrina (GMD) ao longo do armazenamento.



Fonte: AUTORA, 2019.

6 CONCLUSÃO

A secagem do extrato das flores da ervilha-borboleta utilizando misturas de maltodextrina, fécula de mandioca e gelatina como agentes carreadores resultou em pós secos com alto teor de antocianinas, boa solubilidade, baixa higroscopicidade e baixo teor de umidade e aW, permitindo boa estabilidade durante o armazenamento e propriedades funcionais relevantes aos corantes naturais. As combinações dos materiais fécula de mandioca e gelatina em misturas com a maltodextrina mostraram-se eficientes para a secagem do extrato.

Uma vez que a umidade de todas as amostras obtidas foi baixa e a variação dos parâmetros de cor das amostras avaliadas nas temperaturas de 140 ºC e 160 ºC não foi significativa, o principal critério utilizado para a seleção da melhor temperatura de secagem foi a retenção de antocianinas, sendo que as menores temperaturas resultaram em menores perdas. Portanto, a temperatura escolhida foi 140 ºC.

As propriedades morfológicas revelaram pós de boa qualidade com partículas esféricas que podem ser utilizados em alimentos, bebidas, sobremesas, produtos farmacêuticos e cosméticos, além de apresentar boas propriedades de reconstituição. A variação de cor dos pós reconstituídos seguiu a tendência natural esperada para as antocianinas, mas a mistura gelatina/maltodextrina usada como agente carreador permitiu maior estabilidade da cor na faixa de pH entre 3 e 11.

O modelo de GAB para as isotermas de sorção apresentou bom ajuste matemático. Ao final do armazenamento por 60 dias a 25 °C e 33% de umidade relativa, as partículas mantiveram a sua cor inicial após a secagem em *spray drying*, enquanto o conteúdo de antocianinas totais sofreu pequenas perdas ao final do processo.

Assim, foi possível obter a forma em pó do extrato líquido das flores da ervilha borboleta, permitindo sua aplicação como corante natural em produtos alimentícios, cosméticos e outros, o que pode representar uma alternativa de substituição ao uso de corantes sintéticos.

REFERÊNCIAS

A BÍBLIA. **A cura de um lunático**. Tradução de João Ferreira Almeida. Rio de Janeiro: King Cross Publicações, 2008. 1110 p. Velho Testamento e Novo Testamento.

ABREU, M. L. C. **Avaliação nutricional da cunhã (*Clitoria ternatea* L.) em diferentes idades de corte.** 2012. 78 f. Dissertação. (Mestrado em Ciência Animal) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Rio de Janeiro, Campos dos Goytacazes, 2012.

AKSUN TÜMERKAN, E.T.; CANSU, Ü.; BORAN, G.; REGENSTEIN, J. M.; ÖZOĞUL, F. Physiochemical and functional properties of gelatin obtained from tuna, frog and chicken skins. **Food Chemistry**, v.287, p. 273-279, 2019.

ALBARICI, T. R.; VALETA, A. DA C.; PESSOA, J. D. C. **Efeito da Temperatura nas Antocianinas do Açaí**. São Paulo, São Carlos, 2007, 3p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Comunicado Técnico, 86).

ALZOREKY, N. S., NAKAHARA, K. Antibacterial activity of extracts from some edible plants commonly consumed in Asia. **International Journal of Food Microbiology**, v.80, n.3, p. 223–230, 2003.

AMAOLO, A. The Butterfly Pea Flower as a pH Indicator. **International Scholastic Journal of Science**, v.11, n.1, p. 1-3, 2017.

ANDRADE, R. D. P.; LEMUS, R. M.; PÉREZ, C. E. C. Models of sorption isotherms for food: uses and limitations. **Vitae, Revista de la Facultad de Química Farmacéutica**, v.18, n.3., p. 325-334, 2011.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos: teoria e prática**. 3ª ed. Viçosa- Editora UFV, 2004, 480 p.

ARPAGAUS, C., SCHWARTZBACH, H.. **Scale-up from the Büchi Mini Spray Dryer B-290 to the Niro MOBILE MINOR**. best@buchi Boletim Informativo, n. 52, 2008.

ARPAGAUS, C.; COLLENBERG, A.; RÜTTI, D.; ASSADPOUR, E.; JAFARI, S. M. Nano spray drying for encapsulation of pharmaceuticals. **International Journal of Pharmaceutics**, v.546, n.1–2, p. 194-214, 2018.

BACKHAUS, W. G. K. Physiological and psychological simulations of color vision in humans and animals. In: BACKHAUS, W. G. K.; KLIEGL, R.; WERNER, J. S. **Color vision: Perspectives from different disciplines**. Berlim: De Gruyter, 1998, p.45-78.

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

BARREIRO, J.; MILANO, M.; SANDOVAL, A. Kinetics of colour change of double concentrated tomato paste during thermal treatment. **Journal of Food Engineering**, v.33, n.3–4, p.359–371, 1997.

BARRETT, D. M.; BEAULIEU, J. C.; SHEWFELT, R. Color, flavor, texture, and nutritional quality of fresh-cut fruits and vegetables: desirable levels, instrumental and sensory measurement, and the effects of processing. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.50, n.5, p.369–389, 2010.

BARROS, N. N.; ROSSETTI, A. G.; CARVALHO, R. B. de. Feno de cunhã (*Clitoria ternatea* L.) para acabamento de cordeiros. **Ciencia Rural**, v.34, n.2, p.499-504, 2004.

BATADA, A.; JACOBSON, M. F. Prevalence of artificial food colors in grocery store products marketed to children. **Clinical Pediatrics**, v. 55, n. 12, p. 1113-1119, 2016.

BENVENUTI, S.; BORTOLOTTI, E.; MAGGINI, R. Antioxidant power, anthocyanin content and organoleptic performance of edible flowers. **Scientia Horticulturae**, v.199, p.170-177, 2016.

BETIOL, L. F. L.; EVANGELISTA, R. R.; SANCHES, M. A. R.; BASSO, R. C.; GULLÓN, B.; LORENZO, J. M.; BARRETTO, A. C. S.; ROMERO, J. T. Influence of temperature and chemical composition on water sorption isotherms for dry-cured ham. **LWT**, v.123, p.1-7, 2020.

BOO, H. O.; HEO B. G.; GORINSTEIN, S. Analytical Methods for Enzyme and DPPH Radical Scavenging Activities of Natural Pigments from Some Plants. **Food Analytical Methods**. v.5, n.6, p. 1354-1361. 2012.

BRASIL. Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. **Resolução CNNPA nº 44, de 1977**. Resolução que estabelece as condições gerais de elaboração, classificação, apresentação, designação, composição e fatores essenciais de qualidade dos corantes empregados na produção de alimentos e bebidas. Diário Oficial da União, Poder Executivo, 01 fev. 1978. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/391619/RESOLUCAO_CNNPA_44_1977.pdf/b8d43a0d-5c1b-4be1-ba69-67f69cf55446. Acesso em: 12 jun. 2019.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

BUENO, J. M.; SÁEZ-PLAZA, P.; RAMOS-ESCUDERO, F.; JIMÉNEZ, A. M.; FETT, R.; ASUERO, A.G. Analysis and antioxidant capacity of anthocyanin pigments. Part II: Chemical structure, color, and intake of anthocyanins. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v.42, n.2, p. 126-151, 2012.

CAI, Y.Z.; CORKE, H. Production and properties of spray-dried Amaranthus betacyanin pigments. **Journal of Food Science**, v.65, n.7, p.1248-1252, 2000.

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

CANO-HIGUITA, D. M.; MALACRIDA, C. R.; TELIS, V. R. N. Stability of curcumin microencapsulated by spray and freeze drying in binary and ternary matrices of maltodextrin, gum arabic and modified starch. **Journal of Food Processing and Preservation**, v.39, n. 6, p. 2049-2060, 2015.

CASTRO-MUÑOZ, R.; BARRAGÁN-HUERTA, B. E.; YÁÑEZ-FERNÁNDEZ, J. Use of gelatin-maltodextrin composite as an encapsulation support for clarified juice from purple cactus pear (*Opuntia stricta*). **LWT - Food Science and Technology**, v. 62, n. 1, p.242-248, 2015.

CAVALCANTI, R. N.; MEIRELES, M. A. A. Non-thermal stabilization mechanisms of anthocyanins in model and food systems - An overview. **Food Research International**, v. 44, n.2, p.499-509, 2011.

CELESTINO, S. M. C. Princípios de secagem de alimentos. **Embrapa Cerrados-Documentos (INFOTECA-E)**, 2010.

CEREDA, M. P.; FRANCO, C. M. L.; DAIUTO, E. R.; DEMIATE, I. M.; CARVALHO, L. J. C. B.; LEONEL, M.; VILPOUX, O. F.; SARMENTO, S. B. S. **Propriedades gerais do amido.** Fundação Cargill, Série: Culturas de tuberosas amiláceas Latino-americanas, São Paulo, 2001, v.1, 224 p.

CHE, L. M.; LI, D.; WANG, L. J.; DONG CHEN, X.; MAO, Z. H. Micronization and hydrophobic modification of cassava starch. **International Journal of Food Properties**, v. 10, n.3, p. 527-536, 2007.

CHI, J.; GE, J.; YUE, X.; LIANG, J.; SUN, Y.; GAO, X.; YUE, P. Preparation of nanoliposomal carriers to improve the stability of anthocyanins. **LWT- Food Science and Technology**, v.109, p. 101-107, 2019.

CHITRAKAR, B.; ZHANG, M.; BHANDARI, B. Edible flowers with the common name "marigold": Their therapeutic values and processing**. Trends in Food Science & Technology**, v. 89, p.76-87, 2019.

CONSTANT, P. B. L.; STRINGHETA, P. C.; SANDI, D. Corantes alimentícios. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos,** v.20, n.2, p.203-220, 2002.

CORRADINI, M. G. Synthetic Food Colors. **Encyclopedia of Food Chemistry**, p. 291-296, 2018.

de ARAÚJO, J. A.; GADELHA, J. A.; da SILVA, N. L.; PEREIRA, R. M. D. A. Efeito da altura e intervalo de corte na produção de forragem da cunhã (*Clitoria ternatea* L.). **Pesquisa Agropecuária Brasileira,** v.29, n.6, p. 979-982, 1994.

de MACEDO GUEDES, T. L.; de LIMA SOARES, M. S.; das NEVES, L. S.; GOMES, K. M. O tempo de pega em gelatinas comerciais: uma experiência da disciplina de quimiometria para estudantes de graduação em Química. **Química Nova**, v.36, n.3, p.480-483, 2013.

de MELO RAMOS, F.; UBBINK, J.; JÚNIOR, V. S.; PRATA, A. S. Drying of Maltodextrin solution in a vacuum spray dryer. **Chemical Engineering Research and Design**, v.146, p.78-86, 2019.

de MOURA, S. C.; BERLING, C. L.; GERMER, S. P.; ALVIM, I. D.; HUBINGER, M. D. Encapsulating anthocyanins from *Hibiscus sabdariffa* L. calyces by ionic gelation: Pigment stability during storage of microparticles. **Food Chemistry**, v. 241, p. 317-327, 2018.

de SOUZA, A.L.R.; RODRIGUES, F. M.; da SILVA, G.V.; dos SANTOS, R. R. Microencapsulação de sucos e polpas de frutas por *spray drying*: uma revisão. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 17, n. 3, p. 327-338, 2015.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. D. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural,** v.39, n.3, p. 945-954, 2009.

DIACU, E. Colors: Properties and Determination of Synthetic Pigments. **Encyclopedia of Food and Health**, 2016, p. 284-290.

DOKIC, P.; JAKOVLJEVIC, J.; DOKIC-BAUCAL, L. Molecular characteristics of maltodextrins and rheological behaviour of diluted and concentrated solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.141, n.3, p. 435-440, 1998.

EASTMAN, J. E., MOORE, C. O. **Cold-water-soluble granular starch for gelled food compositions**. U.S. Patent n. 4465702, Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. 1984.

ENGEL, B.; de MONTE BACCAR, N.; MARQUARDT, L.; de OLIVEIRA, M. S. R.; ROHLFES, A. L. B. Tecnologias de atomização e desidratação: alternativas para a produção de farinhas a partir de vegetais. **Revista Jovens Pesquisadores**, v.6, n.1, p. 31-44, 2016.

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

ESFANJANI, A. F.; JAFARI, S. M.; ASSADPOOR, E.; MOHAMMADI, A. Nano-encapsulation of saffron extract through double-layered multiple emulsions of pectin and whey protein concentrate. **Journal of Food Enginnering**, v. 165, p. 149-155, 2015.

FAZAELI, M.; EMAM-DJOMEH, Z.; ASHTARI, A. K.; OMID, M. Effect of spray drying conditions and feed composition on the physical properties of black mulberry juice powder. **Food and bioproducts processing**, v. 90, n. 4, p. 667-675, 2012.

FEKETEA,G.; TSABOURI, S. Common food colorants and allergic reactions in children: Myth or reality? **Food Chemistry**, v.230, p.578-588, 2017.

FERNANDES, R. V. de B.; BORGES, S. V.; BOTREL, D. A. Effect of solids content and oil load on the microencapsulation process of rosemary essential oil. **Industrial Crops and Products**, v.58, p. 173–181, 2014.

FERRARI, C. C.; RIBEIRO, C. P.; AGUIRRE, J. M. D. Secagem por atomização de polpa de amora-preta usando maltodextrina como agente carreador. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.15, n.2, p. 157-165, 2012.

FERREIRA, S.; MALACRIDA, C. R.; TELIS, V. R. N. Influence of Emulsification Methods and Use of Colloidal Silicon Dioxide on the Microencapsulation by Spray Drying of Turmeric Oleoresin in Gelatin-Starch Matrices. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 94, n.11, p. 2210-2218, 2016.

FISCHER, P.; WINDHAB, E. J. Rheology of food materials. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v.16, n.1, p.36-40, 2011.

FREITAS. M. L. F.; POLACHINI, T. C.; de SOUZA, A. C.; TELIS-ROMERO, J. Sorption isotherms and thermodynamic properties of grated Parmesan cheese. **International Journal of Food Science and Technology**, v.51, n.1, p. 250-259, 2016.

FRIEDMAN, H.; AGAMI, O.; VINOKUR, Y.; DROBY, S.; COHEN, L.; REFAELI, G. N. RESNICK; UMIEL, N. Characterization of yield, sensitivity to *Botrytis cinerea* and antioxidant content of several rose species suitable for edible flowers. **Scientia Horticulturae**, v.123, n. 3, p. 395-401, 2010.

FRIEDMAN, M.; JÜRGENS, H. S. Effect of pH on the stability of plant phenolic compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.48, n. 6, p.2101-2110, 2000.

GALET, L.; VU, T. O.; OULAHNA, D.; FAGES, J. The wetting behaviour and dispersion rate of cocoa powder in water. **Food and bioproducts processing**, v. 82, n. 4, p. 298-303, 2004.

GIULIANI, A.; CERRETANI, L.; CICHELLI, A. Colors: Properties and Determination of Natural Pigments. **Encyclopedia of Food and Health**, 2016, p. 273-283.

GIUSTI, M.M.; WROLSTAD, R.E. Characterization and measurement of anthocyanins by UV-Visible spectroscopy. **Current Protocols in Food Analytical Chemistry**, n.1, p. F1. 2.1-F1. 2.13, 2001.

GIUSTI, M. M.; WROLSTAD, R. E. Acylated anthocyanins from edible sources and their applications in food systems. **Biochemical Engineering Journal**, v.14, n.3, p. 217-225, 2003.

GONZÁLEZ-BARRIO, R.; PERIAGO, M. J.; LUNA-RECIO, C.; GARCIA-ALONSO, F. J.; NAVARRO-GONZÁLEZ, I. Chemical composition of the edible flowers, pansy (*Viola wittrockiana*) and snapdragon (*Antirrhinum majus*) as new sources of bioactive compounds. **Food Chemistry**, v. 252, p. 373-380, 2018

GOMEZ, S. M.; KALAMANI, A. Butterfly pea (*Clitoria ternatea*): A nutritive multipurpose forage legume for the tropicsean overview. **Pakistan Journal of Nutrition**, v.2, n.6, p.374-379, 2003.

GÓMEZ-GUILLÉN, M.C.; GIMÉNEZ, B.; LÓPEZ-CABALLERO, M. E.;MONTERO, M. P. Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources: A review. **Food Hydrocolloids**, v.25, n.8, p. 1813-1827, 2011.

GOSTIN, A. I.; WAISUNDARA, V. Y. Edible flowers as functional food: A review on artichoke (*Cynara cardunculus* L.). **Trends in Food Science & Technology**, v. 86, p.381-391, 2019.

GRANATO, D.; MASSON, M. L. Instrumental color and sensory acceptance of soy-based emulsions: a response surface approach. **Food Science and Technology,** v.30. n.4, p.1090–1096, 2010.

GUARRERA, P. M.; SAVO, V. Perceived health properties of wild and cultivated food plants in local and popular traditions of Italy: A review. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 146, n.3, p.659-680, 2013.

Guia prático sobre PANCs: plantas alimentícias não convencionais. 1ª ed., São Paulo, Organização Instituto Kairós, 2017, 44p.

HIGUITA, DIANA MARIA CANO. **Avaliação de surfactantes de grau alimentício na formação de microemulsões W/O para posterior encapsulação de betalaina por coacervação complexa.** 2017. 190 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". São Paulo, São José do Rio Preto, 2017.

JAFARI, S. M.; GHALENOEI, M. G.; DEHNAD, D. Influence of spray drying on water solubility index, apparent density, and anthocyanin content of pomegranate juice powder. **Powder Technology**, v.31, p.59–65, 2017.

JAIN, N. N.; OHAL, C. C.; SHROFF, S. K.; BHUTADA, R. H.; SOMANI, R. S.; KASTURE, V. S.; KASTURE, S. B. Clitoria ternatea and the CNS. **Pharmacology, Biochemistry and Behavior ,** v.75, n.3, p.529–536, 2003.

JÓŹWIAK, B; BONCEL, S. Rheology of ionanofluids - A review. **Journal of Molecular Liquids**. v.302, p.1-15, 2020.

JOWITT, R., ESCHER F., HALLSTOM B., MEFFERT H. F. T., SPIESS W. E. L., VOS G. **Physical Properties of Foods**. London and New York: Applied Science Publishers, 1983.

KADOLPH, S. Natural dyes: a traditional craft experiencing new attention**. Delta Kappa Gamma Bulletin**, v.75, n.1, p.14, 2008.

KANYUCK, K.M.; MILLS, T.B ; NORTON, I.T.; NORTON-WELCH, A.B. Temperature influences on network formation of low DE maltodextrin gels. **Carbohydrate Polymers**, v.218, p.170-178, 2019.

KAZUMA, K.; NODA, N.; SUZUKI, M. Flavonoid composition related to petal color in different lines of *Clitoria ternatea*. **Phytochemistry**, v.64, n.6, p. 1133–1139, 2003.

KÖNIG, J. Food colour additives of synthetic origin. In: SCOTTER, Michael J. (Ed.). **Colour Additives for Foods and Beverages**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015. Cap. 2. p. 35-60.

KOPEC, K., BALIK, J. **Kvalitologie zahradnickych produktu**. Brno: MZLU. 2008. p34-40.

KOU, L.; TURNER, E. R.; LUO, Y. Extending the Shelf Life of Edible Flowers with Controlled Release of 1-Methylcyclopropene and Modified Atmosphere Packaging. **Journal of Food Science**, v.77, n.5, p.188-193, 2012.

KUCK, L. S.; NOREÑA, C. P. Z. Microencapsulation of grape (*Vitis labrusca* var. Bordo) skin phenolic extract using gum Arabic, polydextrose, and partially hydrolyzed guar gum as encapsulating agents. **Food Chemistry**, v. 194, p. 569-576, 2016.

LEE, S. J.; WONG, M. **Nano and Microencapsulation of Phytochemicals**. Nano- and Microencapsulation for Foods, 1ª ed., John Wiley & Sons, 2014, p. 117-165.

LOPEZ, A.; PIQUE, M. T.; BOATELLA, J.; PARCERISA, J.; ROMERO, A.; FERRÁ, A.; GARCÍ, J. Influence of drying conditions on the hazelnut quality. III. Browning. **Drying Technology**, v.15, n.3–4, p.979–988, 1997.

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

MARA RIGHETTO, A.; MARIA NETTO, M. Effect of encapsulating materials on water sorption, glass transition and stability of juice from immature acerola. **International Journal of Food Properties**, v. 8, n. 2, p. 337-346, 2005.

MARFIL, P. H. M.; ANHÊ, A. C. B. M.; TELIS, V. R. N.;. Texture and microstructure of gelatin/corn starch-based gummy confections**. Food Biophysics**. v. 7, n. 3, p. 236-243, 2012.

MEHMOOD, A.; ISHAQ, M.; ZHAO, L.; YAQOOB, S. SAFDAR, B.; NADEEM, M.; MUNIR, M.; WANG, C. Impact of ultrasound and conventional extraction techniques on bioactive compounds and biological activities of blue butterfly pea flower (*Clitoria ternatea* L.) **Ultrasonics Sonochemistry**, v.51, p.12-19, 2019.

MEUNIER, L.; KELLY, F. M.; COCHRANE, C.; KONCAR, V. Flexible displays for smart clothing: Part II- Electrochromic displays. **Indian Journal of Fibre and Textile Research**, v.36, n.4, p.429-435, 2011.

MLCEK, J.; ROP, O. Fresh edible flowers of ornamental plants – A new source of nutraceutical foods. **Trends in Food Science & Technology**, v.22, n.10, p.561-569, 2011.

MOJICA, L.; BERHOW, M.; de MEJIA, E. G. Black bean anthocyanin-rich extracts as food colorants: Physicochemical stability and antidiabetes potential. **Food Chemistry**, v. 229, p.628-639, 2017.

MOLDOVAN, B.; DAVID, L.; CHIŞBORA, C.; CIMPOIU, C. Degradation Kinetics of Anthocyanins from European Cranberrybush (*Viburnum opulus* L.) Fruit Extracts. Effects of Temperature, pH and Storage Solvent. **Molecules**, v.17, n.10, p. 11655-11666, 2012.

MORITZ, D. E. **Produção do Pigmento Monascus Por Monascus ruber CCT 3802 em Cultivo Submerso**. 2005. 150 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina. Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

MOSER, P. **Secagem por atomização do suco de uva :microencapsulação das antocianinas.** 2016. 149 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". São Paulo, São José do Rio Preto, 2016.

MOSER, P.; SOUZA, R. T. D.; NICOLETTI TELIS., V. R. Spray drying of grape juice from hybrid cv. BRS Violeta: microencapsulation of anthocyanins using protein/maltodextrin blends as drying aids. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 41, n. 1, p. 1-11, 2017.

MUKHERJEE, P.K.; KUMAR, V.; KUMAR, N.S.; HEINRICH, M. The Ayurvedic medicine *Clitoria ternatea* - from traditional use to scientific assessment. **Journal of Ethnopharmacology**, v.120, n. 3, p.291–301, 2008.

NAIR, V.; BANG, W.Y.; SCHRECKI.NGER, E.; ANDARWULAN, N.; CISNEROS-ZEVALLOS, L. Protective role of ternatin anthocyanins and quercetin glycosides from butterfly pea (*Clitoria ternatea* Leguminosae) blue flower petals against lipopolysaccharide (LPS)-induced inflammation in macrophage cells. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.63, n.28, p. 6355-6365, 2015.

NITHIANANTHAM, K.; PING, K.Y.; LATHA, L.Y.; JOTHY, S.L.; DARAH, I.; CHEN, Y.; CHEW, A.L.; SASIDHARAN, S. Evaluation of hepatoprotective effect of methanolic extract of *Clitoria ternatea* (Linn.) flower against acetaminophen-induced liver damage. **Asian Pacific Journal of Tropical Disease**, v.3, n.4, p. 314-319, 2013.

NUR HANANI, Z. A.; ROSS, Y. H.; KERRY, J. P. Use and application of gelatin as potential biodegradable packaging materials for food products. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.71, p. 94-102, 2014.

NURHADI, B., ROOS, Y. H., & MAIDANNYK, V. Physical properties of maltodextrin DE 10: Water sorption, water plasticization and enthalpy relaxation. **Journal of Food Engineering**, v.174, p.68–74, 2016.

OBÓN, J. M.; CASTELLAR, M. R.; ALACID, M.; FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J. A. Production of a red–purple food colorant from *Opuntia stricta* fruits by spray drying and its application in food model systems. **Journal of Food Engineering**, v. 90, n. 4, p. 471-479, 2009.

OLIVEIRA, O. W.; PETROVICK, P. R. *Spray drying* of plant extracts: basic remarks and application. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v.20, n.4, p. 641-650, 2010

ORAM, R.N. Register of Australian Herbage Plant Cultivars. **Australian Journal of Experimental Agriculture**, v.32, p.547–548, 1992.

OROZCO-PARRA, J.; MEJÍA, C. M.; VILLA, C. C. Development of a bioactive synbiotic edible film based on cassava starch, inulin, and *Lactobacillus casei*. **Food Hydrocolloids**, v.104, p.1-8, 2020.

OZKAN, G.; FRANCO, P.; de MARCO, I.; XIAO, J.; CAPANOGLU, E. A review of microencapsulation methods for food antioxidants: Principles, advantages, drawbacks and applications. **Food Chemistry**, v.272, p. 494-506, 2019.

PARIMALADEVI, B.; BOOMINATHAN, R.; MANDAL, S. C. Evaluation of antipyretic potential of *Clitoria ternatea* L. extract in rats. **Phytomedicine**, v.11, n.4, p.323-326, 2004.

PARMAR, R. S.; SINGH, C. A comprehensive study of eco-friendly natural pigment and its applications. **Biochemistry and Biophysics Reports**, v. 13, p. 22-26, 2018.

PASUKAMONSET, P.; KWON, O.; ADISAKWATTANA, S. Alginate-based encapsulation of polyphenols from *Clitoria ternatea* petal flower extract enhances stability and biological activity under simulated gastrointestinal conditions. **Food Hydrocolloids**, v.61, p.772-779, 2016.

PATHARE, P. B.; OPARA, U. L.; AL-SAID F. A. J. Colour Measurement and Analysis in Fresh and Processed Foods: A Review. **Food and Bioprocess Technology**, v.6, n.1, p.36-60, 2013.

PEREIRA, A. R. L.; CATTELAN, M. G.; NICOLETTI, V. R. Microencapsulation of pink pepper essential oil: Properties of spray-dried pectin/SPI double-layer versus SPI single-layer stabilized emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 581, p. 1-9, 2019.

PHRUEKSANAN, W.; YIBCHOK-ANUN, S.; ADISAKWATTANA, S. Protection of *Clitoria ternatea* flower petal extract against free radicalinduced hemolysis and oxidative damage in canine erythrocytes. **Research in Veterinary Science**, v. 97, n.2, p.358–364, 2014.

PIRES, T. C. S.; DIAS, M. I.; BARROS, L.; CALHELHA, R. C.; ALVES, M. J.; OLIVEIRA, M. B. P. P.; SANTOS-BUELGA, C.; FERREIRA, I. C. F. R. Edible flowers as sources of phenolic compounds with bioactive potential. **Food Research International**, v. 105, p.580-588, 2018.

QUEK, S. Y.; CHOK, N. K.; SWEDLUND, P. The physicochemical properties of spray-dried watermelon powder. **Chemical Engineering and Processing**, v.46, n.5, p.386-392, 2007.

QUIRIJNS, E. J.; VAN BOXTEL, A. J.; VAN LOON, W. K.; VAN STRATEN, G. Sorption isotherms, GAB parameters and isosteric heat of sorption. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 85, n. 11, p. 1805–1814, 2005.

RAGHU, K. S; SHAMPRASAD, B. R.; KABEKKODU, S. P.; PALADHI, P.; JOSHI, M.B; VALIATHAN, M. S.; GURUPRASAD, K. P.; SATYAMOORTHY, K. Age dependent neuroprotective effects of medhya rasayana prepared from *Clitoria ternatea* Linn. in stress induced rat brain. **Journal of Ethnopharmacology**, n.197, p. 173-183, 2017.

RAJABI, H.; GHORBANI, M.; JAFARI, S. M.; MAHOONAK, A. S.; RAJABZADEH, G. Retention of saffron bioactive components by spray drying encapsulation using maltodextrin, gum arabic and gelatin as wall materials. **Food Hydrocolloids**.,v.51, p. 327-337, 2015.

RAMAKRISHNAN, Y.; ADZAHAN, N. M.; YUSOF, Y. A.; MUHAMMAD, K. Effect of wall materials on the spray drying efficiency, powder properties and stability of bioactive compounds in tamarillo juice microencapsulation. **Powder Technology**, v. 328, p. 406-414, 2018.

ROCHA, D. S.; REED, E. Pigmentos Naturais em Alimentos e sua Importância para a Saúde. **Revista EVS - Revista de Ciências Ambientais e Saúde**, v. 41, n. 1, p. 76-85, 2014.

ROSS, C. F.; HOYE, J. C.; FERNANDEZ-PLOTKA, V. C. Influence of heating on the polyphenolic content and antioxidant activity of grape seed flour. **Journal of Food Science**, v.76, n.6, p. 884-890, 2011.

SAÉNZ, C.; TAPIA, S.; CHÁVEZ, J.; ROBERT, P. Microencapsulation by spray drying of bioactive compounds from cactus pear (*Opuntia ficus-indica*). **Food Chemistry**, v. 114, n. 2, p. 616-622, 2009.

SAHIN, S.; SUMNU, S. G. **Physical properties of foods**. New York. Springer Science & Business Media, 2006, 257 p.

SÁNCHEZ, F. D.; LÓPEZ, E. M. S.; KERSTUPP, S. F.; IBARRA, R. V.; SCHEINVAR, L. Colorant extraction from red prickly pear (*Opuntia lasiacantha*) for food application. **Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry**, v. 5, n. 2, p. 1330-1337, 2006.

SANTANA, A. A.; CANO-HIGUITA, D. M.; OLIVEIRA, R. A.; TELIS, V. R. Influence of different combinations of wall materials on the microencapsulation of jussara pulp (*Euterpe edulis*) by spray drying. **Food chemistry**, v. 212, p. 1-9, 2016.

SAPTARINI, N. M.; SURYASAPUTRA, D.; NURMALIA, H. Application of butterfly Pea (*Clitoria ternatea* Linn) extract as an indicator of acid-base titration. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 7, n.2, p. 275-280, 2015.

SHAHID, M.; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, F. Recent advancements in natural dye applications: A review. **Journal of Cleaner Production**, v.53, p.310-331, 2013.

SITI AZIMA, A.M., NORIHAM, A., MANSHOOR, N. Phenolics, antioxidants and color properties of aqueous pigmented plant extracts: *Ardisia colorata* var. *elliptica*, *Clitoria ternatea*, *Garcinia mangostana* and *Syzygium cumini*. **Journal of Functional Foods**, v.38, p. 232–241, 2017.

SOHAIL, A.; TURNER, M. S.; COOMBES, A.; BOSTROM, T.; BHANDARI, B. Survivability of Probiotics Encapsulated in Alginate Gel Microbeads Using a Novel Impinging Aerosols Method. **International Journal of Food Microbiology**, v. 145, n.1, p. 162-168, 2011.

STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering.** 2ª ed. - Freeman Press, 1996, 418 p.

STENCL, J. Modelling the water sorption isotherms of yoghurt powder spray**. Mathematics and Computers in Simulation**, v. 65, n.1-2, p. 157-164, 2004.

TELIS, V. R. N.; MARTINEZ-NAVARRETE, N. Collapse and Color Changes in Grapefruit Juice Powder as Affected by Water Activity, Glass Transition, and Addition of Carbohydrate Polymers. **Food Biophysics**. v. 4, n. 2, p. 83-93, 2009.

TERAHARA, N.; SAITO, N.; HONDA, T.; TOKI, K.; OSAJIMA, Y. Acylated anthocyanins of *Clitoria ternatea* flowers and their acyl moieties. **Phytochemistry**, v. 29, n. 3, p. 949-953, 1990.

TERAHARA, N.; SAITO, N.; HONDA, T.; TOKI, K.; OSAJIMA, Y. Structure of ternatin A1, the largest ternatin in the major blue anthocyanins from flowers. **Tetrahedron Letters**, v.31, n.20, p 2921-2924, 1990.

TERAHARA, N.; ODA, M.; MATSUI, T.; OSAJIMA, Y.; SAITO, N.; TOKI, K.; HONDA, T. Five new anthocyanins, ternatins A3, B4, B3, B2, and D2, from *Clitoria ternatea* flowers. **Journal of Natural Products**, v.59, n.2, p.139-144, 1996.

TONON, R. V.; BRABET , C.; PALLET, D.; BRAT, P.; HUBINGER, M. D. Physicochemical and morphological characterisation of açai (*Euterpe oleraceae Mart*.) powder produced with different carrier agents. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 44, n.10, p. 1950-1958, 2009.

TONON, R. V.; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Influence of process conditions on the physicochemical properties of açai (*Euterpe oleraceae Mart*.) powder produced by spray drying. **Journal of Food Engineering**, v. 88, n. 3, p. 411-418, 2008.

TONON, R. V.; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Anthocyanin stability and antioxidant activity of spray-dried açai (Euterpe oleracea Mart.) juice produced with different carrier agents. Food Research International, v. 43, n. 3, p. 907-914, 2010.

TONTUL, I.; TOPUZ, A. Spray-drying of fruit and vegetable juices: Effect of drying conditions on the product yield and physical properties. **Trends in Food Science & Technology**, v. 63, p. 91-102, 2017.

U. S. FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (FDA). **Overview of Food Ingredients, Additives & Colors**, nov. 2004, revisado em abril 2010. Disponível em: https://www.fda.gov/food/food-ingredients-packaging/overview-food-ingredients-additives-colors#coloradd. Acesso em: 17 jun. 2019.

VALDUGA, E.; LIMA, L.; do PRADO, R.; PADILHA, F. F.; TREICHEL, H. Extração, secagem por atomização e microencapsulamento de antocianinas do bagaço da uva "Isabel" (*Vitis labrusca*). **Ciência e Agrotecnologia**, v.32, n.5, p. 1568-1574, 2008.

VALENZUELA, C., AGUILERA, J. M. Effects of maltodextrin on hygroscopicity and crispness of apple leathers. **Journal of Food Engineering**, v. 144, p.1-9, 2015.

VANISKI, R.; CORTI, D.; DRUNKLER, D. A. Técnicas e materiais empregados na microencapsulação de probióticos. **Brazilian Journal of Food Research**, v. 8, n. 1, p. 156-184, 2017.

VÁSQUEZ, C.; DÍAZ-CALDERÓN, P.; ENRIONE, J.; MATIACEVICH, S State diagram, sorption isotherm and color of blueberries as a function of water content. **Thermochimica Acta**, v. 570, p. 8-15, 2013.

VIDOVIĆ, S. S.; VLADIĆ, J. Z.; VAŠTAG, Ž. G.; ZEKOVIĆ, Z. P.; POPOVIĆ, L. M. Maltodextrin as a carrier of health benefit compounds in *Satureja montana* dry powder extract obtained by spray drying technique. **Powder Technology**, v. 258, p. 209-215, 2014.

VIEIRA, P. M. **Avaliação da composição química, dos compostos bioativos e da atividade antioxidante em seis espécies de flores comestíveis.** 2013. 102 f. Tese (Doutorado em Alimentos e Nutrição) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Araraquara – UNESP. São Paulo, Araraquara, 2013.

VILLAÑO, D.; GARCÍA-VIGUERA, C.; MENA, P. Colors: Health Effects. **Encyclopedia of Food and Health**, p. 265-272, 2016.

VLADIĆ, J.; AMBRUS, R.; SZABÓ-RÉVÉSZ, P.; VASIĆ, A.; CVEJIN, A.; PAVLIĆ, B.; VIDOVIĆ, S. Recycling of filter tea industry by-products: Production of *A. millefolium* powder using spray drying technique. **Industrial Crops and Products**, v.80, p.197–206, 2016.

WANG, S.; SHI, Y.; HAN, L. Development and evaluation of microencapsulated peony seed oil prepared by spray drying: Oxidative stability and its release behavior during in-vitro digestion. **Journal of Food Engineering**, v. 231, p. 1–9, 2018.

Work with color. “Blue”. Disponível em: http://www.workwithcolor.com/blue-color-hue range-01.htm. Acesso em:17 de jan. 2020.

ZENG, Y.; DENG, M.; Lv, Z.; PENG, Y. Evaluation of antioxidant activities of extracts from 19 Chinese edible flowers. **Springer Plus**, v.3, n.1, p.1–5. 2014.

ZUANON, L. A. C.; FUZARI, N. C.; FERREIRA, S.; FREITAS, M. L. F.; MOSER, P., NICOLETTI, V. R. Production and Storage Properties of Spray-Dried Red Beet Extract Using Polysaccharide-Based Carrier Systems. **International Journal of Food Engineering**, v.15, n.7, p.1-15, 2019.

ZUANON-SARDELLA, L. A. C. **Produção, caracterização e aplicação de extrato de beterraba microencapsulado em matrizes de maltodextrina e amido modificado.** 2016, 127 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. São Paulo, São José do Rio Preto, 2016.

APÊNDICE A - TESTES PRELIMINARES

Antes de iniciar as secagens do extrato das flores da C. *ternatea* por *spray drying*, ensaios preliminares foram realizados a fim de padronizar a concentração do extrato, definir os parâmetros de secagem e as proporções dos agentes carreadores (maltodextrina fécula de mandioca e gelatina).

1. AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SECAGEM

Em um processo de secagem por *spray drying* as propriedades físico-químicas dos pós produzidos podem apresentar variação em função dos parâmetros de processo e da combinação dos agentes carreadores. Assim, nesse item avaliaram-se os efeitos das condições de processo para a secagem dos pós.

Moser (2016) após a realização de um planejamento experimental para a secagem do suco de uva "BRS Violeta" por *spray drying* utilizando combinações de maltodextrina com WPC (concentrado proteico de soja) e SPI (isolado proteico de soja) observou que o aumento do fluxo de ar foi diretamente proporcional ao rendimento de secagem, ao passo que elevadas vazões de alimentação demostraram efeito negativo sobre o rendimento.

De acordo com Zuanon-Sardella (2016), ao microencapsular extrato da beterraba (*Beta vulgaris* L.) por *spray drying*, em matrizes de maltodextrina/amido modificado, a temperatura e a vazão de ar foram os fatores que mais influenciaram no rendimento do processo de secagem, sendo que maiores temperaturas e velocidades do ar levaram à obtenção de maiores valores para o rendimento.

Levando-se em conta as respostas estudadas anteriormente, os ensaios com a *C. ternatea* foram conduzidos com o fluxo de ar foi fixado no máximo (742 L/h), a vazão de alimentação em 5 mL/min e a taxa aspiração de ar em 90% (35 m^3/h), analisando-se o rendimento do processo em função da temperatura de entrada do ar de secagem. As formulações foram preparadas com 20% sólidos (% em massa), considerando a massa dos carreadores em base seca e o teor de sólidos solúveis do extrato.

Inicialmente foram realizados ensaios utilizando apenas maltodextrina (formulação MD) como agente carreador (Tabela 1A).

Tabela 1A. Rendimento de processo em função da temperatura usando maltodextrina como agente carreador (formulação MD).

Ensaio	Temperatura (ºC)	Rendimento (%)
1	120	65,6
2	140	83,2
3	160	84,6
4	180	89,7

Como observado na Tabela 1A, o rendimento aumentou com a temperatura. Os resultados estão em concordância com os ensaios de secagem do extrato de beterraba *por spray drying*, realizados mediante planejamento experimental por Zuanon-Sardella (2016), no qual temperaturas maiores levaram à obtenção de maiores valores para rendimento. Apesar da secagem a 180ºC ter apresentado a maior produção de pó, essa condição de temperatura não foi selecionada para realizar os próximos ensaios.

Ersus; Yurdagel (2007), demostraram que temperaturas mais altas para o ar de secagem (>160-180ºC) causaram maiores perdas das antocianinas de cenoura preta (*Daucuscarota* L.) microencapsuladas por *spray drying*.

Nos trabalhos de Friedman; Jurgens (2000) e Ross; Hoye; Fernandez-Plotka (2011) os polifenóis foram desintegrados em altas temperaturas (180 ° C) e o maior tempo de aquecimento causou uma redução na atividade antioxidante dos pigmentos.

Assim, as temperaturas de 140ºC e 160ºC foram as condições selecionadas para a realização das secagens posteriores.

Em uma segunda etapa, foram realizados ensaios para definir as formulações combinando fécula de mandioca (F) e gelatina bovina (G) com maltodextrina (MD), com o objetivo de estabelecer a quantidade ideal de cada ingrediente na mistura (Tabela 2A).

Nas combinações FMD (5/15), FMD (2/18) e GMD (10/10) em que o rendimento não foi quantificado, as amostras passaram pelo *spray dryer*, mas não houve formação de partículas. Nessas situações, houve formação de um filme na câmara de secagem, provavelmente devido às maiores concentrações de amido ou de gelatina, os quais têm a tendência de formar filmes e aumentam a viscosidade da amostra (Figura 1A).

Tabela 2A. Rendimento de processo em função da temperatura para as formulações fécula de mandioca/maltodextrina (FMD) e gelatina/maltodextrina (GMD).

Ensaio	T (ºC)	Proporção de carreador (%)	Rendimento (%)
1	160	FMD (5/15)	-
2	160	FMD (2/18)	-
3	160	FMD (1/19)	44
4	140	FMD (1/19)	47,3
5	160	GMD (10/10)	-
6	160	GMD (5/15)	78,6
7	140	GMD (5/15)	72,2

Com base nesses resultados, as proporções definidas para os agentes carreadores foram: 1% fécula de mandioca/19% maltodextrina (FMD) e 5% gelatina/15%maltodextrina (GMD).

Figura 1A. Condições de secagem insatisfatórias com fécula de mandioca (F) e gelatina (G).

(F) **(G)**

Fonte: AUTORA, 2019.

2. SECAGEM DO EXTRATO DAS FLORES DA *C. ternatea* POR *spray drying*

A partir dos ensaios preliminares, as secagens foram realizadas com as seguintes concentrações de agentes carreadores: 20% maltodextrina (MD), 1% fécula de mandioca/19% maltodextrina (FMD) e 5% gelatina/15%maltodextrina (GMD), nas temperaturas 140 e 160ºC.

Na Tabela 3A, são apresentados os resultados obtidos para o rendimento de processo, umidade, solubilidade, higroscopicidade, antocianinas totais e retenção de antocianinas nos pós.

Tabela 3A. Rendimento, umidade, solubilidade, higroscopicidade, antocianinas totais e retenção de antocianinas nas microcápsulas obtidas (média ± DP)*.

T(ºC)	Formulação		
	MD	**FMD**	**GMD**
		Rendimento (%)	
140	80,5	40,6	63,9
160	83,0	51,2	70,8
		Umidade b.s. (%)	
140	$2,06 \pm 0,03^{Ac}$	$3,36 \pm 0,08^{Aa}$	$2,74 \pm 0,27^{Ab}$
160	$1,48 \pm 0,16^{Bc}$	$2,63 \pm 0,33^{Ba}$	$2,41 \pm 0,28^{Ab}$
		Solubilidade (%)	
140	$99,19 \pm 0,68^{Aa}$	$99,27 \pm 1,41^{Aa}$	$99,37 \pm 0,33^{Aa}$
160	$96,94 \pm 0,53^{Bc}$	$98,53 \pm 0,35^{Bb}$	$99,75 \pm 1,05^{Aa}$
		Higroscopicidade (%)	
140	$12,31 \pm 0,06^{Aa}$	$11,05 \pm 0,29^{Ab}$	$12,36 \pm 0,09^{Aa}$
160	$11,03 \pm 0,17^{Bb}$	$11,65 \pm 0,12^{Ab}$	$12,83 \pm 0,05^{Aa}$
		Antocianinas Totais (mg/L)	
140	$38,92 \pm 0,21^{Aa}$	$38,82 \pm 2,20^{Aa}$	$38,99 \pm 1,95^{Aa}$
160	$37,07 \pm 1,36^{Ba}$	$36,14 \pm 0,70^{Ba}$	$36,65 \pm 0,16^{Ba}$
		Retenção de Antocianinas (%)	
140	$92,02 \pm 0,49^{Aa}$	$91,78 \pm 5,20^{Aa}$	$92,18 \pm 4,62^{Aa}$
160	$94,16 \pm 3,22^{Aa}$	$85,45 \pm 1,66^{Ba}$	$86,65 \pm 0,38^{Ba}$

*Letras diferentes na mesma coluna indicam médias estatisticamente diferentes pelo teste t de Student ($p \leq 0,05$).
Letras diferentes na mesma linha indicam médias estatisticamente diferentes pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Pela observação dos resultados, é possível verificar que a temperatura do ar foi um fator que influenciou na umidade do extrato em pó. Para as três formulações, observou-se que os teores de umidade dos pós diminuíram com o aumento da temperatura de secagem.

A umidade do produto final de secagem é determinada pela temperatura de saída, que por sua vez é dependente da temperatura de entrada. O aumento na temperatura do material de entrada facilita o processo de secagem, pois normalmente reduz a tensão superficial e a viscosidade, facilitando a formação de gotículas (OLIVEIRA; PETROVICK, 2010).

De acordo com Wang; Shi; Han (2018) é necessário que um produto em pó tenha no máximo 4% de água em sua composição, de forma que os valores apresentados na Tabela 4A para os pós produzidos com o extrato das flores da *C. ternatea* encontram-se abaixo desse limite, variando de 1,48 a 3,36%.

Ferrari; Ribeiro; Aguirre (2012) na secagem da polpa de amora-preta por *spray driyng* com maltodextrina como agente carreador observaram que o aumento da temperatura do ar de secagem resultou na diminuição da umidade dos pós.

Tonon et. al, (2009) na secagem do açaí por *spray drying* obtiveram teores de umidade menores para as partículas produzidas com maltodextrina 10DE e amido de tapioca (derivado da mandioca), enquanto as partículas com goma arábica e maltodextrina 20DE exibiram maiores valores de umidade.

Castro-Muñoz; Barragán-Huerta; Yáñez-fernández (2015) também observaram aumento na taxa de evaporação da água em temperaturas mais elevadas durante a secagem de suco da polpa do cactus pear por *spray dring*, utilizando misturas de gelatina-maltodextrina. Os autores verificaram que o composto gelatina-maltodextrina é recomendado para encapsular ingredientes alimentícios com baixa estabilidade, como as betalaínas e antocianinas, sendo essa combinação capaz de resultar algumas características atraentes para sua utilização como encapsulante, dentre elas: baixo teor de umidade, baixa atividade de água, excelente solubilidade e alta higroscopicidade.

Com relação a solubilidade, todas as amostras apresentaram valores superiores a 90%, o que era esperado, já que a maltodextrina apresenta alta solubilidadec e levando em consideração que a fécula de mandioca foi gelatinizada e a gelatina hidratada antes da entrada no secador por *spray driyng*.

Em geral, uma quantidade adequada de água é empregada a temperaturas na faixa de 60 a 80 ºC para a adição gradual do pó de gelatina (de MACEDO GUEDES et. al., 2013). No caso do amido, quando sua forma nativa entra em contato com a água quente, os grânulos se incham irreversivelmente num fenômeno denominado gelatinização, o conjunto de mudanças que

envolvem a ruptura da estrutura granular, o inchamento, a hidratação e a solubilização das moléculas de amido. A gelatinização geralmente ocorre numa ampla faixa de temperatura característica para cada fonte de amido (DENARDIN; da SILVA, 2009).

Zuanon et al. (2019), observaram excelentes resultados de solubilidade, também acima de 90%, para o extrato de beterraba microencapsulado por *spray drying* utilizando maltodextrina e amido modificado como agentes carreadores. Em trabalho sobre a secagem por atomização do suco de manga, Cano-Chauca et al. (2005) também observaram valores de solubilidade em torno de 95% para os pós produzidos com maltodextrina e goma arábica. No trabalho de Moser (2016), os pós do suco de uva obtidos com maltodextrina/isolado proteico de soja apresentaram alta solubilidade (87 ~ 97%).

Conforme a Tabela 3A, os pós produzidos com fécula de mandioca/maltodextrina foram menos higroscópicos, seguidos das amostras gelatina/maltodextrina e maltodextrina, respectivamente. Esses resultados estão de acordo com os valores de higroscopicidade obtidos para os agentes carreadores.

No trabalho de Tonon et al., (2009) com açaí em pó, a amostra produzida com amido de tapioca foi a menos higroscópica, seguida da produzida com maltodextrina 10 DE. No mesmo trabalho, as amostras produzidas com amido de tapioca exibiram o maior diâmetro. De acordo com os autores, as diferenças na higroscopicidade das amostras podem ser atribuídas ao tamanho das partículas produzidas com cada um dos agentes carreadores, pois o tamanho das partículas está relacionado com o tamanho da molécula de agente transportador. Quanto maior o tamanho de partícula, menor a área de superfície exposta e, consequentemente, menor a adsorção de água do ar ambiente.

As características dos agentes carreadores também são fatores que podem influenciar nas propriedades físico-químicas dos pós. As maltodextrinas de menor DE não são higroscópicas, enquanto as de maior DE tendem a absorver água (de SOUZA et. al., 2015).

2.1 Retenção de antocianinas

Ao calcular a quantidade de antocianinas contidas nos pós reconstituídos, verificou-se que o extrato pode ser transformado em sua forma em pó pelos carreadores (maltodextrina, fécula de mandioca e gelatina) sem grandes perdas das antocianinas, pois as amostras apresentaram valores de retenção na faixa de 85 ~ 94%. Os pós obtidos do suco de uva de Moser (2016) também apresentaram boa retenção de antocianinas, variando de 80 ~ 94%.

No que diz respeito aos agentes carreadores utilizados, não houve diferença significativa nos teores de antocianinas para os pós produzidos com maltodextrina, fécula de mandioca/maltodextrina e gelatina/maltodextrina. Porém, a temperatura do ar de secagem influenciou na degradação do pigmento das formulações fécula de mandioca/maltodextrina e gelatina/maltodextrina.

Para a maltodextrina, as temperaturas de secagem não apresentaram efeito significativo na retenção de antocianinas. Comportamento semelhante foi relatado por Ersus; Yurdagel (2007) ao microencapsular, por *spray drying*, as antocianinas da cenoura preta com maltodextrina DE 10. Por outro lado, para os pós produzidos com fécula de mandioca/maltodextrina e gelatina/maltodextrina o aumento da temperatura do ar aumentou a perda de antocianinas, devido à sensibilidade desses pigmentos a elevadas temperaturas.

As temperaturas elevadas durante o processo de secagem provocam mudanças sensoriais e nutricionais em produtos alimentícios, além da exposição a altos níveis de oxigênio, devido ao fluxo de ar necessário para a secagem. Ambos os parâmetros (temperatura e oxigênio) são prejudiciais para produtos termo sensíveis e oxidáveis como vitaminas, corantes e óleos, causando a diminuição da qualidade do produto (de MELO RAMOS et. al, 2019).

As antocianinas são pigmentos muito instáveis, podendo sofrer degradação facilmente durante o processamento e estocagem da matriz onde estão inseridas, com alteração da cor e poder antioxidante, sendo a luz e a temperatura os fatores que mais degradam extratos antociânicos (ALBARICI; VALETA; PESSOA, 2007).

Cai; Corke (2000), trabalhando com secagem de betacianina extraída de amaranto, também verificaram maior perda deste pigmento com o aumento da temperatura, além de observarem que as amostras produzidas em temperaturas menores apresentaram maior estabilidade ao armazenamento.

Pigmentos em pó, obtidos a partir dos extratos de bagaço da uva bordô por *spray drying*, utilizando maltodextrina como carreador apresentaram maior estabilidade na temperatura de secagem de 130ºC (ENGEL et. al, 2016). Segundo Quek; Chok; Swedlund (2007), em temperaturas mais baixas, os pós tendem a se aglomerar, devido ao maior teor de umidade, protegendo o pigmento contra a oxidação.

2.2 Medidas de cor

Os pós obtidos para as formulações MD, FMD e GMD, nas temperaturas de 140ºC e 160ºC são observados na Figura 2A e os resultados dos parâmetros de cor avaliados encontram-se na Tabela 4A.

Figura 2A. Pós das formulações MD, FMD e GMD, nas temperaturas de 140ºC e 160ºC.

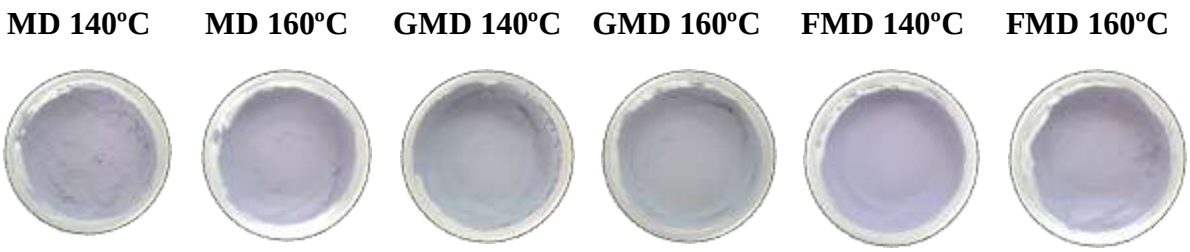


Tabela 4A. Parâmetros de cor para os pós com formulações MD, FMD e GMD (média ± DP)*.

T (ºC)	Formulação		
	MD	**FMD**	**GMD**
		L*	
140	67,67 ± 0,01^{Ab}	64,32 ± 0,06^{Ac}	69,30 ± 0,02^{Aa}
160	67,94 ± 0,05^{Ab}	65,69 ± 0,01^{Ac}	70,99 ± 0,00^{Aa}
		a*	
140	3,18 ± 0,01^{Ab}	3,64 ± 0,03^{Aa}	-1,76 ± 0,01^{Ac}
160	3,59 ± 0,01^{Ab}	4,02 ± 0,02^{Aa}	-1,36 ± 0,02^{Ac}
		b*	
140	-16,53 ± 0,02^{Ab}	-17,70 ± 0,05^{Ac}	-13,07 ± 0,01^{Aa}
160	-15,32 ± 0,04^{Ab}	-16,21 ± 0,01^{Ac}	-12,24 ± 0,00^{Aa}
		Croma*	
140	16,84 ± 0,02^{Ab}	18,07 ± 0,05^{Aa}	13,19 ± 0,01^{Cc}
160	15,73 ± 0,03^{Ab}	16,70 ± 0,00^{Aa}	12,32 ± 0,00^{Cc}
		hue (º)	
140	280,89 ±0,05^{Ab}	281,61 ± 0,05^{Aa}	262,32 ± 0,07^{Ac}
160	283,22 ±0,05^{Ab}	283,95 ± 0,06^{Aa}	263,64 ± 0,08^{Ac}

*Letras diferentes na mesma coluna indicam médias estatisticamente diferentes pelo teste t de Student ($p \leq 0,05$). Letras diferentes na mesma linha indicam médias estatisticamente diferentes pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

A decomposição de um composto sensível à temperatura, luz ou oxigênio, como as antocianinas pode ser manifestada por uma mudança de cor. Nesse sentido, o sistema CIE L*a*b*, baseado na teoria das cores, permite monitorar o comportamento e as alterações causadas nos pigmentos durante o processo de secagem por *spray drying*.

De acordo com os resultados da Tabela 4A, observa-se que as características de cor dos pós foram afetadas pelos agentes carreadores.

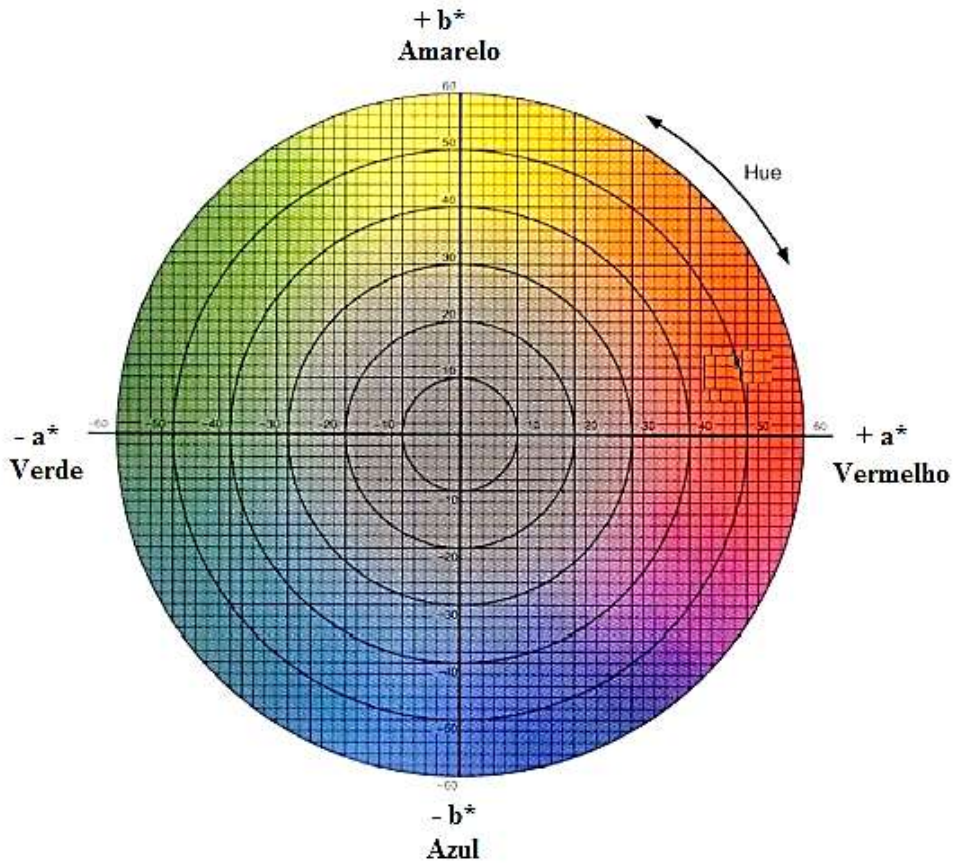
Com relação ao parâmetro L*, não houve variação significativa nos valores de luminosidade de cada formulação nas duas temperaturas avaliadas, bem com os demais parâmetros de cor. A luminosidade (L*) se apresentou maior nos pós formulados com gelatina e maltodextrina em relação ao obtidos com maltodextrina e fécula/maltodextrina. Isso pode ter ocorrido devido à cor da gelatina, na qual predomina o tom de amarelo, resultando no clareamento das amostras. Para o parâmetro a*, verificou-se que a amostra GMD apresentou valores negativos (verde), enquanto as amostras MD e FMD valores positivos (vermelho). A coordenada de cromaticidade b* com valores negativos (azul) predominou em todas as formulações.

O croma (C*) apresentou maiores valores para a formulação com fécula e menores valores para as amostras com gelatina. Quanto maior o croma, maior será a pureza da cor. Portanto, pelos resultado da Tabela 4A, conclui-se que os pós formulados com fécula apresentaram cor mais viva em relação à obtidas com gelatina, aproximando-se mais da coloração natural do extrato.

O hue (hº), responsável pela tonalidade da cor, mostrou que as amostras MD e FMD se aproximaram mais da coloração natural do extrato, previamente avaliada no colorímetro, além disso, não existem grandes diferenças quanto ao hue (º) obtido para os pós com maltodextrina e o que foi obtido com fécula/maltodextrina, ao passo que os pós com gelatina/maltodextrina, ficaram com tonalidade tendendo para azul (± 260ºC).

Tomando como referência o círculo cromático, o azul é representado pelo hue (º) nos valores de 240º (ou -120º) até 270º (-90º), passando para o tom violeta (SITI AZIMA; NORIHAM; MANSHOOR, 2017) (Figura 3A).

Figura 3A. Diagrama para localização do ângulo hue (º).



Fonte: adaptado de GALVANI, et al. 2016.

APÊNDICE B - TABELAS DE DADOS COLORIMÉTRICOS

Tabela 1B. Dados colorimétricos obtidos para o extrato líquido em diferentes pHs (média ± DP).

pH	L*	a*	b*	C*	h
1	71,70 ± 0,01	41,73 ± 0,01	-13,57 ± 0,05	43,88 ± 0,05	341,98 ± 0,01
2	70,31 ± 0,01	34,37 ± 0,03	-18,68 ± 0,01	39,12 ± 0,03	331,48 ± 0,01
3	67,06 ± 0,01	19,61 ± 0,01	-29,57 ± 0,02	35,48 ± 0,02	303,55 ± 0,01
4	66,03 ± 0,05	5,81 ± 0,02	-38,51 ± 0,01	38,94 ± 0,05	278,58 ± 0,02
5	64,93 ± 0,01	2,93 ± 0,01	-41,04 ± 0,01	41,14 ± 0,05	274,08 ± 0,02
6	64,79 ± 0,01	1,96 ± 0,02	-41,28 ± 0,02	41,33 ± 0,02	272,73 ± 0,03
7	64,63 ± 0,05	1,65 ± 0,01	-41,42 ± 0,05	41,45 ± 0,05	272,28 ± 0,02
8	64,67 ± 0,01	0,55 ± 0,01	-41,28 ± 0,01	41,29 ± 0,01	270,76 ± 0,02
9	64,91 ± 0,01	-0,62 ± 0,02	-40,86 ± 0,02	40,87 ± 0,02	269,12 ± 0,02
10	68,52 ± 0,06	-22,69 ± 0,28	-30,85 ± 0,21	38,30 ± 0,05	233,66 ± 0,54
11	71,62 ± 0,01	-32,54 ± 0,01	-17,62 ± 0,09	37,01 ± 0,05	208,44 ± 0,12
12	84,50 ± 0,01	-9,20 ± 0,01	26,37 ± 0,03	27,92 ± 0,03	109,24 ± 0,01

Tabela 2B. Dados colorimétricos obtidos para os pós da formulação (MD) reconstituídos em diferentes pHs (média ± DP).

pH	L*	a*	b*	C*	h
1	69,80 ± 0,02	44,69 ± 0,01	-11,54 ± 0,02	46,16 ± 0,01	345,52 ± 0,04
2	68,33 ± 0,01	38,26 ± 0,02	-15,93 ± 0,01	41,44 ± 0,02	337,39 ± 0,02
3	63,75 ± 0,01	18,88 ± 0,01	-30,12 ± 0,01	35,54 ± 0,05	302,07 ± 0,03
4	62,15 ± 0,01	4,93 ± 0,02	-39,60 ± 0,04	39,91 ± 0,03	277,10 ± 0,03
5	61,84 ± 0,01	2,16 ± 0,07	-40,23 ± 0,03	40,28 ± 0,02	273,08 ± 0,11
6	61,94 ± 0,01	2,69 ± 0,02	-40,31 ± 0,05	40,40 ± 0,01	273,82 ± 0,03
7	61,94 ± 0,01	2,06 ± 0,05	-40,29 ± 0,01	40,35 ± 0,05	272,93 ± 0,06
8	62,06 ± 0,05	1,47 ± 0,01	-40,07 ± 0,01	40,09 ± 0,01	272,10 ± 0,06
9	63,01 ± 0,05	-2,29 ± 0,01	-38,63 ± 0,01	38,70 ± 0,01	266,60 ± 0,01
10	67,23 ± 0,04	-32,37 ± 0,07	-14,63 ± 0,08	35,53 ± 0,10	204,32 ± 0,08
11	64,17 ± 0,04	-17,31 ± 0,01	9,67 ± 0,05	19,83 ± 0,01	150,80 ± 0,02
12	77,48 ± 0,08	-8,14 ± 0,03	36,35 ± 0,01	37,25 ± 0,02	102,62 ± 0,05

Tabela 3B. Dados colorimétricos obtidos para os pós da formulação (FMD) reconstituídos em diferentes pHs (média ± DP).

pH	L*	a*	b*	C*	h
1	68,38 ± 0,02	44,87 ± 0,01	-9,96 ± 0,02	45,97 ± 0,01	347,48 ± 0,03
2	66,79 ± 0,02	38,38 ± 0,03	-14,32 ± 0,01	40,97 ± 0,02	339,54 ± 0,01
3	62,29 ± 0,01	18,96 ± 0,05	-28,53 ± 0,05	34,26 ± 0,01	303,60 ± 0,01
4	60,50 ± 0,01	4,97 ± 0,04	-38,24 ± 0,05	38,57 ± 0,05	277,40 ± 0,05
5	60,38 ± 0,03	2,82 ± 0,05	-38,88 ± 0,02	38,98 ± 0,02	274,14 ± 0,01
6	60,28 ± 0,02	2,49 ± 0,02	-38,89 ± 0,05	38,97 ± 0,01	273,67 ± 0,03
7	60,26 ± 0,01	2,13 ± 0,02	-38,87 ± 0,01	38,92 ± 0,01	273,14 ± 0,03
8	60,24 ± 0,02	1,34 ± 0,01	-38,82 ± 0,01	38,84 ± 0,01	271,97 ± 0,02
9	60,59 ± 0,05	-3,11 ± 0,04	-37,93 ± 0,05	38,06 ± 0,05	265,30 ± 0,07
10	65,83 ± 0,03	-30,39 ± 0,07	-22,76 ± 0,09	37,98 ± 0,01	216,82 ± 0,17
11	62,46 ± 0,03	-17,48 ± 0,01	8,81 ± 0,02	19,57 ± 0,01	153,25 ± 0,08
12	77,37 ± 0,05	-8,11 ± 0,01	36,35 ± 0,01	37,24 ± 0,05	102,58 ± 0,02

Tabela 4B. Dados colorimétricos obtidos para os pós da formulação (GMD) reconstituídos em diferentes pHs (média ± DP).

pH	L*	a*	b*	C*	h
1	69,11 ± 0,07	45,04 ± 0,03	-10,91 ± 0,07	46,34 ± 0,01	346,38 ± 0,10
2	66,23 ± 0,05	34,56 ± 0,01	-18,47 ± 0,05	39,19 ± 0,02	331,87 ± 0,06
3	60,79 ± 0,16	4,11 ± 0,02	-38,94 ± 0,14	39,16 ± 0,14	276,03 ± 0,03
4	60,87 ± 0,20	-0,54 ± 0,05	-39,02 ± 0,21	39,03 ± 0,20	269,19 ± 0,01
5	60,68 ± 0,05	-2,39 ± 0,02	-38,36 ± 0,04	38,43 ± 0,04	266,42 ± 0,03
6	60,73 ± 0,08	-2,96 ± 0,05	-38,17 ± 0,08	38,29 ± 0,08	265,55 ± 0,01
7	60,78 ± 0,05	-3,27 ± 0,03	-38,03 ± 0,06	38,17 ± 0,05	265,07 ± 0,06
8	60,90 ± 0,04	-3,71 ± 0,03	-37,53 ± 0,05	37,71 ± 0,05	264,34 ± 0,03
9	60,62 ± 0,05	-5,47 ± 0,01	-37,31 ± 0,06	37,71 ± 0,05	261,66 ± 0,04
10	63,86 ± 0,04	-28,01 ± 0,04	-24,29 ± 0,07	37,07 ± 0,02	220,93 ± 0,13
11	63,82 ± 0,05	-33, 60 ± 0,02	-6,02 ± 0,03	34,13 ± 0,01	190,16 ± 0,06
12	62,39 ± 0,01	-12,01 ± 0,01	12,64 ± 0,03	17,44 ± 0,02	133,52 ± 0,11

Tabela 5B. Dados colorimétricos obtidos para os pós da formulação (MD) ao longo do armazenamento (média ± DP).

tempo (dias)	L*	a*	b*	C*	h
0	69,78 ± 0,06	3,15 ± 0,01	-14,86 ± 0,06	15,19 ± 0,01	281,97 ± 0,06
2	69,44 ± 0,01	2,92 ± 0,02	-15,64 ± 0,06	15,91 ± 0,01	280,55 ± 0,06
6	69,47 ± 0,05	2,61 ± 0,07	-16,26 ± 0,01	16,46 ± 0,05	279,08 ± 0,07
10	69,65 ± 0,01	2,67 ± 0,01	-16,09 ± 0,01	16,31 ± 0,01	279,43 ± 0,05
15	69,65 ± 0,01	2,55 ± 0,07	-16,15 ± 0,02	16,34 ± 0,02	278,96 ± 0,05
20	69,76 ± 0,06	2,45 ± 0,02	-16,04 ± 0,01	16,23 ± 0,01	278,68 ± 0,01
30	69,68 ± 0,01	2,35 ± 0,05	-16,12 ± 0,02	16,28 ± 0,02	278,30 ± 0,05
45	69,65 ± 0,05	2,34 ± 0,01	-16,14 ± 0,05	16,31 ± 0,05	278,23 ± 0,06
60	69,41 ± 0,01	2,33 ± 0,01	-16,09 ± 0,05	16,25 ± 0,05	278,23 ± 0,01

Tabela 6B. Dados colorimétricos obtidos para os pós da formulação (FMD) ao longo do armazenamento (média ± DP).

tempo (dias)	L*	a*	b*	C*	h
0	66,59 ± 0,02	3,49 ± 0,01	-16,17 ± 0,03	16,55 ± 0,03	282,17 ± 0,04
2	66,39 ± 0,10	3,25 ± 0,02	-16,63 ± 0,10	16,95 ± 0,09	281,07 ± 0,02
6	66,47 ± 0,05	3,02 ± 0,05	-17,05 ± 0,01	17,32 ± 0,01	280,03 ± 0,17
10	66,48 ± 0,01	3,04 ± 0,01	-17,04 ± 0,01	17,31 ± 0,01	280,11 ± 0,04
15	66,41 ± 0,01	2,96 ± 0,07	-17,23 ± 0,02	17,48 ± 0,03	279,75 ± 0,04
20	66,56 ± 0,01	2,86 ± 0,01	-17,08 ± 0,01	17,31 ± 0,05	279,50 ± 0,06
30	66,77 ± 0,01	2,69 ± 0,01	-17,21 ± 0,02	17,42 ± 0,02	278,88 ± 0,01
45	66,71 ± 0,05	2,76 ± 0,01	-17,42 ± 0,01	17,64 ± 0,05	278,99 ± 0,06
60	66,75 ± 0,01	2,75 ± 0,02	-17,44 ± 0,04	17,60 ± 0,01	279,23 ± 0,56

Tabela 7B. Dados colorimétricos obtidos para os pós da formulação (GMD) ao longo do armazenamento (média ± DP).

tempo (dias)	L*	a*	b*	C*	h
0	74,17 ± 0,01	-1,35 ± 0,04	-11,60 ± 0,01	11,67 ± 0,01	263,35 ± 0,06
2	73,19 ± 0,05	-1,11 ± 0,01	-12,33 ± 0,01	12,38 ± 0,01	264,82 ± 0,07
6	73,23 ± 0,05	-1,10 ± 0,03	-12,95 ± 0,04	13,00 ± 0,04	265,12 ± 0,14
10	73,67 ± 0,02	-1,11 ± 0,01	-12,74 ± 0,01	12,79 ± 0,01	265,02 ± 0,05
15	73,75 ± 0,02	-1,13 ± 0,05	-12,76 ± 0,02	12,81 ± 0,02	264,90 ± 0,02
20	73,67 ± 0,01	-1,13 ± 0,01	-12,84 ± 0,02	12,89 ± 0,01	264,97 ± 0,01
30	74,22 ± 0,02	-1,18 ± 0,02	-12,61 ± 0,01	12,67 ± 0,01	264,62 ± 0,09
45	74,06 ± 0,05	-1,18 ± 0,01	-12,91 ± 0,01	12,96 ± 0,01	264,79 ± 0,03
60	74,11 ± 0,01	-1,18 ± 0,01	-12,92 ± 0,02	12,83 ± 0,01	264,73 ± 0,03