



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de São José do Rio Preto

Larissa Angélica Cirelli Zuanon Sardella

Produção, caracterização e aplicação de extrato de beterraba
microencapsulado em matrizes de maltodextrina e amido modificado

São José do Rio Preto – SP
2016

Larissa Angélica Cirelli Zuanon Sardella

Produção, caracterização e aplicação de extrato de beterraba
microencapsulado em matrizes de maltodextrina e amido modificado

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos, Área de Engenharia 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”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Vânia Regina Nicoletti Telis

São José do Rio Preto – SP
2016

Zuanon-Sardella, Larissa Angélica Cirelli.

Produção, caracterização e aplicação de extrato de beterraba microencapsulado em matrizes de maltodextrina e amido modificado / Larissa Angélica Cirelli Zuanon Sardella. -- São José do Rio Preto, 2016 127 f. : il., tabs.

Orientador: Vânia Regina Nicoletti Telis

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Tecnologia de alimentos. 2. Beterraba. 3. Extratos vegetais. 4. Microencapsulação. 5. Secagem em spray. 6. Atomização. 7. Físico-química. I. Sardella, Larissa Angélica Cirelli Zuanon. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 664

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Larissa Angélica Cirelli Zuanon Sardella

Produção, caracterização e aplicação de extrato de beterraba
microencapsulado em matrizes de maltodextrina e amido modificado

Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do título de Doutora em
Engenharia e Ciência de Alimentos, Área
de Engenharia 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”, Campus de São
José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Comissão examinadora

Prof^a. Dr^a. Vânia Regina Nicoletti Telis
UNESP – São José do Rio Preto
Orientadora

Prof. Dr. Wanderley Pereira de Oliveira
USP – Ribeirão Preto

Prof^a. Dr^a. Cassia Roberta Malacrida Mayer
UNESP – Assis

Prof. Dr. João Cláudio Thoméo
UNESP – São José do Rio Preto

Prof^a. Dr^a. Andrea Carla da Silva Barreto
UNESP – São José do Rio Preto

São José do Rio Preto

23 de agosto de 2016.

“Tenho em mim todos os sonhos do mundo”

Fernando Pessoa

Às pessoas que mais amo e
admiro, meus pais Ailton e
Domingas, que sempre me
incentivaram nos estudos e nunca
mediram esforços para
proporcionar o meu crescimento e
minha felicidade.

Ao Angelo, meu esposo, por
todo amor, carinho e apoio diário.
Por ser esta pessoa maravilhosa que
Deus colocou em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pelo dom da vida, pelas oportunidades oferecidas e pela iluminação em mais uma etapa.

Em especial, à Prof. Dra. Vânia Regina Nicoletti Telis, por todo o aprendizado, seriedade e dinamismo. Pelo exemplo de competência e dedicação, pela valiosa orientação, pela preocupação com o meu trabalho, pelas sugestões e pela grande amizade.

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP/IBILCE) por proporcionar a realização deste grande sonho.

À CAPES pela bolsa de estudos.

Aos professores da pós-graduação, por todos os ensinamentos e por contribuírem com a minha formação e crescimento profissional.

Aos amigos, especialmente Caroline, Tiago, Mirian, Kivia, Poliana e Jaqueline, pelo apoio e amizade.

Às pessoas que mais amo e admiro, meus pais Ailton e Domingas, que sempre me incentivaram nos estudos e nunca mediram esforços para proporcionar o melhor aos filhos. Muito obrigado pelo amparo e carinho, pela dedicação e pelo exemplo de bondade, responsabilidade e respeito.

Ao Angelo, meu esposo, que sempre esteve disposto a me ajudar em tudo. Muito obrigado pelo amor infinito, pelo carinho, compreensão, companheirismo verdadeiro e incentivo. Por ser meu amigo, meu cúmplice, meu admirador, me fazendo tão feliz.

Aos meus irmãos e a toda minha família, pela confiança e incentivo prestados em todos os momentos, pela torcida permanente.

E, finalmente, a todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	09
LISTA DE FIGURAS.....	11
RESUMO.....	13
ABSTRACT.....	15
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	17
2. OBJETIVOS.....	19
2.1. Objetivo geral.....	19
2.2. Objetivos específicos.....	19
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	20
3.1. Microencapsulação.....	20
3.2. Microencapsulação por <i>spray drying</i>	23
3.3. Agentes carreadores/encapsulantes.....	25
3.3.1. Amido modificado.....	28
3.3.2. Maltodextrina.....	29
3.4. Betalaínas.....	29
3.5. Caracterização de alimentos em pó.....	32
3.5.1. Propriedades de sorção da água.....	33
3.5.2. Transição vítrea em alimentos (<i>Tg</i>).....	35
3.6. Aplicação do extrato de beterraba microencapsulado como corante natural em queijo <i>petit suisse</i>	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1. Materiais.....	41
4.2. Metodologias.....	41
4.2.1. Obtenção do extrato de betalaínas.....	41

4.2.2. Análises físico-químicas (extrato e beterraba <i>in natura</i>).....	42
4.2.3 Delineamento experimental.....	42
4.2.4. Adição do material encapsulante.....	43
4.2.5. Secagem por atomização (microencapsulação).....	43
4.2.6. Caracterização das microcápsulas.....	46
4.2.6.1. Retenção de betalaínas.....	46
4.2.6.2. Medidas de Cor.....	47
4.2.6.3. Solubilidade.....	47
4.2.7. Distribuição de tamanho das partículas.....	48
4.2.8. Morfologia das microcápsulas.....	48
4.2.9. Comportamento de sorção.....	48
4.2.10. Temperatura de transição vítrea (<i>Tg</i>).....	49
4.2.11. Testes de compressão.....	50
4.2.12. Testes de Estabilidade.....	50
4.2.12.1 Estabilidade à luz.....	50
4.2.12.2. Estabilidade ao pH.....	51
4.2.13. Atividade antioxidante.....	51
4.2.14. Aplicação das microcápsulas como corante em queijo <i>petit suisse</i>	52
4.2.14.1. Composição físico-química do queijo <i>petit suisse</i>	53
4.2.14.2. Estabilidade do queijo <i>petit suisse</i>	53

4.2.14.3. Análise sensorial do queijo <i>petit suisse</i>	53
4.2.15. Análise dos resultados.....	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
5.1. Caracterização da beterraba <i>in natura</i> e do extrato de beterraba.....	56
5.2. Ensaio de secagem.....	57
5.2.1. Teor de umidade.....	61
5.2.2. Rendimento.....	63
5.2.3. Solubilidade.....	65
5.2.4. Retenção das betalaínas.....	69
5.2.5. Parâmetro C^* das medidas de cor.....	71
5.2.6. Parâmetro L^* das medidas de cor.....	73
5.2.7. Parâmetro h das medidas de cor.....	75
5.3. Seleção das melhores amostras.....	75
5.4. Morfologia das microcápsulas.....	77
5.5. Distribuição de tamanho de partícula.....	79
5.6. Isotermas de sorção.....	81
5.7. Temperatura de transição vítrea (T_g).....	87
5.8. Testes de compressão.....	88
5.9. Testes de estabilidade.....	90
5.9.1. Estabilidade à luz.....	90
5.9.2. Estabilidade ao pH.....	93
5.10. Atividade antioxidante.....	99

5.11. Aplicação das cápsulas como corante em queijo <i>petit suisse</i>	101
5.11.1. Composição físico-química do queijo <i>petit suisse</i>	101
5.11.2. Estabilidade do queijo <i>petit suisse</i>	102
5.11.3. Análise sensorial.....	104
5.11.3.1. Determinação da cor ideal.....	104
5.11.3.2. Análise de aceitação.....	107
6. CONCLUSÕES GERAIS.....	111
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	113
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	114
APÊNDICE A.....	126

LISTA DE TABELAS

Capítulo 3

Tabela 3.1. Faixas de tamanho de partículas obtidos de acordo com os métodos de encapsulação.....	22
--	----

Tabela 3.2. Agentes encapsulantes utilizados para ingredientes alimentícios.....	27
---	----

Capítulo 4

Tabela 4.1. Valores das variáveis independentes no planejamento experimental central composto 2^4 para ensaios de secagem por atomização.....	44
--	----

Tabela 4.2. Planejamento experimental dos ensaios de secagem em <i>spray dryer</i>	45
---	----

Tabela 4.3: Modelos matemáticos para descrição das isotermas de sorção de água.....	49
--	----

Capítulo 5

Tabela 5.1. Caracterização físico-química da beterraba <i>in natura</i> e do extrato de beterraba.....	57
---	----

Tabela 5.2. Planejamento experimental dos ensaios de secagem em <i>spray dryer</i>	59
---	----

Tabela 5.3. Efeito estimado, erro, coeficiente <i>t</i> e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para umidade.....	61
--	----

Tabela 5.4. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para umidade.....	62
--	----

Tabela 5.5. Efeito estimado, erro, coeficiente <i>t</i> e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para rendimento.....	64
---	----

Tabela 5.6. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para rendimento.....	66
---	----

Tabela 5.7. Efeito estimado, erro, coeficiente <i>t</i> e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para solubilidade.....	66
---	----

Tabela 5.8. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para solubilidade.....	66
---	----

Tabela 5.9. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para retenção.....	69
Tabela 5.10. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para retenção.....	70
Tabela 5.11. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para C^*	72
Tabela 5.12. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para C^* ...	73
Tabela 5.13. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para L^*	74
Tabela 5.14. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para L^* ...	75
Tabela 5.15. Diâmetro médio das partículas das amostras Am80Md20[15], Am80Md20[35], Am50Md50[15], Am50Md50[35].....	79
Tabela 5.16. Valores experimentais de umidade de equilíbrio a 25°C, para as amostras Am80Md20[15], Am80Md20[35], Am50Md50[15], Am50Md50[35].....	81
Tabela 5.17: Parâmetros de ajuste dos modelos de BET e GAB, coeficientes de determinação (R^2) e erro médio relativo ($MRE\%$) das isotermas de sorção de água, a 25 °C para as amostras Am80Md20[15], Am80Md20[35], Am50Md50[15], Am50Md50[35].....	83
Tabela 5.18. Temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras Am80Md20[15], Am80Md20[35], Am50Md50[15] e Am50Md50[35], em diferentes valores de a_w	87
Tabela 5.19. Parâmetros L^* , h , C^* e ΔE^* das amostras Am80Md20[15], Am80Md20[35], Am50Md50[15], Am50Md50[35] no tempo inicial (0 d) e após 98 dias (98 d) de exposição à luz a 25 °C.....	90
Tabela 5.20. Degradação das betalaínas e valores de umidade para as amostras Am80Md20[15], Am80Md20[35], Am50Md50[15], Am50Md50[35] durante o tempo de exposição à luz a 25 °C.....	92
Tabela 5.21: Parâmetros L^* , a^* e b^* das microcápsulas de betalaínas para o Extrato de beterraba puro e amostras Am80Md20[15], Am80Md20[35], Am50Md50[15], Am50Md50[35] de cápsulas de betalaínas reconstituídas.....	94

Tabela 5.22. Atividade antioxidante do extrato de beterraba in natura e das amostras Am80Md20[15], Am80Md20[35], Am50Md50[15], Am50Md50[35] de extrato de beterraba microencapsulado.....	99
Tabela 5.23. Composição físico-química do queijo <i>petit suisse</i>	101
Tabela 5.24. Parâmetros de cor L^* , h e C^* das amostras de <i>petit suisse</i> comercial e com corante de betalaínas Am80Md20[15], Am80Md20[35], Am50Md50[15], Am50Md50[35] no tempo inicial (0 d) e após 20 dias (20 d) de armazenamento a 5 °C.....	103
Tabela 5.25. Valores de pH das amostras de <i>petit suisse</i> comercial e com corante de betalaínas Am80Md20[15], Am80Md20[35], Am50Md50[15], Am50Md50[35] no tempo inicial (0 d) e após 20 dias (20 d) de armazenamento a 5 °C.....	104
Tabela 5.26. Médias das notas atribuídas pelos consumidores para as amostras de queijo <i>petit suisse</i> com extrato de beterraba microencapsulado.....	109

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 3

Figura 3.1. Exemplos de microcápsulas. (A) Microesfera. (B) Microcápsulas simples. (C) Microcápsula simples irregular. (D) Microcápsula de parede dupla. (E) Microcápsula com vários núcleos. (F). Agrupamento de microcápsulas.....	21
Figura 3.2. Modelo Esquemático de um <i>spray dryer</i>	24
Figura 3.3. Estrutura química das betalaínas.....	31
Figura 3.4. Isotermas de adsorção e dessorção.....	31
Figura 3.5. Tipos de isotermas de sorção.....	35
Figura 3.6. Mapa de estabilidade para alimentos amorfos que descreve o efeito da temperatura na taxa relativa de mudanças que são controladas pela temperatura de transição vítrea, T_g	36

Capítulo 4

Figura 4.1. <i>Spray dryer</i> utilizado na obtenção das microcápsulas.....	44
Figura 4.2. Ficha para teste de aceitação de queijo <i>petit suisse</i> com adição de extrato de beterraba microencapsulado.....	54

Capítulo 5

Figura 5.1. Extrato de beterraba.....	56
Figura 5.2. Superfície de resposta para solubilidade, relacionando: (a) Temperatura do ar de secagem $\times$ Vazão do ar de secagem; (b) Temperatura do ar de secagem $\times$ Am:Md; (c) Temperatura do ar de secagem $\times$ Concentração total de carreadores; (d) Am:Md $\times$ Concentração total de carreadores; (e) Vazão do ar de secagem $\times$ Am:Md; (f) Vazão do ar de secagem $\times$ Concentração total de carreadores.....	68
Figura 5.3. Superfícies de resposta para retenção relacionando: (a) temperatura do ar $\times$ concentração, (b) vazão de ar $\times$ concentração total de carreadores.....	71
Figura 5.4. Microcápsulas de betalaínas. Amostras (a) Am80Md20[15], (b) Am80Md20[35], (c) Am50Md50[15], (d) Am50Md50[35].....	76
Figura 5.5. MEV das partículas referentes às amostras Am80Md20[15] (a) e (b) e Am80Md20[35] (c) e (d).....	77

Figura 5.6. MEV das partículas referentes às amostras Am50Md50[15] (a) e (b) e Am50Md50[35] (c) e (d).....	78
Figura 5.7. Distribuição do tamanho de partículas para as amostras Am80Md20[15] (----), Am80Md20[35] (—), Am50Md50[15] (—), Am50Md50[35] (.....).....	80
Figura 5.8. Isotermas de sorção das amostras Am80Md20[15] (■), Am80Md20[35] (●), Am50Md50[15] (▲) e Am50Md50[35] (▼) e ajuste pelo modelo de BET.....	84
Figura 5.9. Amostras Am80Md20[15], Am80Md20[35], Am50Md50[15], Am50Md50[35], armazenadas em diferentes umidades relativas, a 25°C.....	85
Figura 5.10. Forças de compressão das amostras Am80Md20[15] (■), Am80Md20[35] (●), Am50Md50[15] (▲) e Am50Md50[35] (▼), em diferentes valores de a_w , a 25°C.....	89
Figura 5.11. Alterações na concentração de betalaínas nas amostras Am80Md20[15] (■), Am80Md20[35] (●), Am50Md50[15] (▲) e Am50Md50[35] (▼) durante o tempo de exposição à luz a 25 °C.....	92
Figura 5.12. Amostra Am80Md20[15] de microcápsulas de betalaínas em pó (a) e reconstituídas (b).....	93
Figura 5.13. Valores de L^* em diferentes faixas de pH para as amostras de microcápsulas reconstituídas Am80Md20[15] (□), Am80Md20[35] (●), Am50Md50[15] (Δ), Am50Md50[35] (▼) e para o Extrato de beterraba puro (☆).....	95
Figura 5.14. Valores de a^* em diferentes faixas de pH para as amostras de microcápsulas reconstituídas Am80Md20[15] (□), Am80Md20[35] (●), Am50Md50[15] (Δ), Am50Md50[35] (▼) e para o Extrato de beterraba puro (☆).....	96
Figura 5.15. Valores de b^* em diferentes faixas de pH para as amostras de microcápsulas reconstituídas Am80Md20[15] (□), Am80Md20[35] (●), Am50Md50[15] (Δ), Am50Md50[35] (▼) e para o Extrato de beterraba puro (☆).....	97
Figura 5.16. Influência do pH sobre a cor da amostra Am80Md20[15] de cápsulas reconstituídas e do extrato de beterraba em diferentes faixas de pH.....	98

Figura 5.17. Amostras de queijo petit suisse produzidas com corante de extrato de beterraba microencapsulados (a) Am80Md20[15], (b) Am80Md20[35], (c) Am50Md50[15], (d) Am50Md50[35].....	102
Figura 5.18. Análise de cor ideal do queijo <i>petit suisse</i> utilizando as amostras Am80Md20[15], Am80Md20[35], Am50Md50[15], Am50Md50[35] como corante.....	105
Figura 5.19. Histogramas das respostas obtidas para cada um dos extratos de beterraba microencapsulados utilizados para determinação da cor ideal: (a) amostra comercial, (b) Am80Md20[15], (c) Am80Md20[35], (d) Am50Md50[15] e (e) Am50Md50[35].....	106
Figura 5.20. Histogramas de distribuição das notas referentes à intenção de compra do consumidor, em relação às amostras de queijo <i>petit suisse</i> com extratos de beterraba microencapsulados.....	110

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a produção, as características físico-químicas e a aplicação de betalaínas oriundas da beterraba (*Beta vulgaris* L.) microencapsuladas pelo processo de *spray drying*, utilizando agentes carreadores. Inicialmente, avaliou-se a influência das condições de processo (temperatura e vazão do ar de secagem, concentração e formulação dos agentes carreadores) sobre a umidade das microcápsulas, rendimento do processo, solubilidade, retenção de betalaínas e parâmetros de cor, através de um delineamento composto central rotacional 2⁴. Foram produzidas partículas utilizando a mistura de dois agentes carreadores: maltodextrina 10 DE (Md) e amido de milho modificado (Am). A partir dos resultados do planejamento experimental, foi selecionado um grupo de quatro amostras para serem estudadas quanto à morfologia, distribuição de tamanho das partículas, isothermas de sorção, atividade antioxidante, temperatura de transição vítrea e estabilidade à luz e ao pH. Além disso, essas amostras foram aplicadas como corante natural em uma formulação modelo de queijo *petit suisse*, sendo submetidas a avaliação sensorial por teste de aceitação e intenção de compra juntamente com uma amostra comercial do mesmo produto. Em todos os ensaios de produção de microcápsulas foram obtidos baixos valores de umidade (0,16 a 2,91%) e elevada solubilidade (> 90%). O rendimento variou de 2,96 até 81,34% e a retenção de betalaínas nas microcápsulas variou entre 40 e 46%. As amostras com maior concentração total de carreadores resultaram em partículas maiores e com paredes mais lisas, o que está relacionado ao aumento da viscosidade da mistura a ser seca, além disso foram mais estáveis nos testes de estabilidade à luz, apresentando menor variação da cor ao longo de 98 dias de estudo. O processo de encapsulação ofereceu elevada proteção aos compostos antioxidantes das betalaínas, mantendo mais de 70% da atividade nessas amostras, em relação aos resultados obtidos para o extrato puro. As maiores atividades antioxidantes foram observadas nas amostras de cápsulas com maior quantidade de amido modificado na formulação, ao contrário da temperatura de transição vítrea que apresentou

valores mais altos e, portanto, mais convenientes, para as amostras contendo mais maltodextrina, o que evidencia o papel protetor destes agentes carreadores quando utilizados em conjunto. Com relação ao pH, as amostras microencapsuladas mostraram-se mais estáveis que o extrato líquido, com conservação da cor, principalmente em pH 8, no qual houve evidente escurecimento do extrato. As cápsulas mantiveram os parâmetros de cor estáveis em um maior intervalo de pH quando comparadas ao extrato puro. As partículas apresentaram baixa higroscopicidade e o melhor ajuste matemático às isotermas de sorção foi obtido pelo modelo de BET. Na análise sensorial do queijo *petit suisse*, as amostras contendo o extrato de beterraba microencapsulado atuando como corante natural obtiveram repostas que ficaram na maioria entre “*provavelmente compraria*” e “*tenho dúvida se compraria ou não*” o produto apresentado, sendo que as amostras com melhor expectativa de compra foram as que continham as cápsulas com maior teor de carreadores, as quais também obtiveram as melhores notas em relação ao atributo cor no teste de aceitação.

Palavras-chave: Betalaínas. Secagem por atomização. Estabilidade. Propriedades físico-químicas.

ABSTRACT

*This study aimed to evaluate the production, physical-chemical characteristics, and the application of betalains derived from beetroots (*Beta vulgaris* L.) microencapsulated by spray drying using carrier agents. Initially, we assessed the influence of process conditions (temperature and drying air flow-rate, concentration and formulation of carrier agents) on the water content of the microcapsules, process yield, solubility, betalain retention and color parameters through a central composite design 2⁴. Particles were produced using blends of two carrier agents: maltodextrin 10 DE (Md) and modified corn starch (Am). Taking into account the results of the experimental design, a group of four samples was selected to be further evaluated regarding morphology, particle size distribution, sorption isotherms, antioxidant activity, glass transition temperature and stability to light and pH. In addition, these samples were applied as natural colorant in a model formulation of petit Suisse cheese, which was subjected to sensory evaluation for acceptance and purchase intention along with a sample of the corresponding commercial product. In all the production trials, the microcapsules presented low water content values (0.16 to 2.91%) and high solubility (> 90%). The yield ranged from 2.96 to 81.34%, and betalain retention in the microcapsules ranged between 40 and 46%. Samples with higher total carrier concentration resulted in larger particles and smoother walls, which are related to increased viscosity of the mixture to be dried; further, they were more stable under light exposure, presenting lower color changes up to 98 days of study. The encapsulation process provided high protection to the antioxidant compounds of betalains, keeping more than 70% of the activity in these samples when compared to the results obtained for the pure extract. The highest antioxidant activity was observed in capsules with higher amount of modified starch in the formulation, as opposed to the glass transition temperature that showed higher values, thus more convenient, for the samples containing more maltodextrin, which demonstrated the protective role of these carrier agents when used together. With respect to pH, microencapsulated samples*

were more stable than the liquid extract, with preservation of the color, particularly at pH 8, at which there was an evident browning in the extract. The capsules also remained stable regarding color parameters in a wider range of pH when compared to the pure extract. The particles showed low hygroscopicity and the best mathematical adjustment for the sorption isotherms was obtained by the BET model. In the sensorial analysis of petit Suisse cheese, the samples containing beet extract microcapsules as a natural dye obtained answers that were in the majority among "I would probably buy" and "I doubt whether I would buy or not" the product displayed. The samples with the best purchase expectation were those containing the capsules with higher carrier content, which also obtained the highest scores in relation to the color attribute in the acceptance test.

Keywords: *Betalains. Spray drying. Stability. Physicochemical properties.*

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A beterraba (*Beta vulgaris* L.) é uma dicotiledônea pertencente à família Quenopodiácea, sendo originária das regiões de clima temperado da Europa e do Norte da África. Apresenta raiz tuberosa de formato globular que se desenvolve quase à superfície do solo, com sabor acentuadamente doce e coloração púrpura. São três os tipos de beterraba existentes: beterraba hortícula ou de mesa, beterraba açucareira e beterraba forrageira, sendo que, no Brasil, somente a beterraba hortícula é cultivada comercialmente (CORRÊA et al., 2014; RESENDE; CORDEIRO, 2007). No Brasil, o cultivo de beterraba intensificou-se grandemente com a imigração europeia e asiática, sendo cultivadas exclusivamente variedades para mesa. Nos últimos anos pôde-se observar um aumento crescente na procura por esta hortaliça, tanto para utilização nas indústrias de conservas de alimentos infantis como para consumo in natura (SOUZA et al., 2003).

A produção mundial de beterraba açucareira em 2005 foi de 240,9 milhões de toneladas, cultivadas em uma área de 5,5 milhões de hectares, o que proporcionou uma produtividade média de 43,8 t/ha. No Brasil, a estimativa de área plantada com beterraba está em torno de 10.000 hectares, com produtividade média oscilando entre 20 e 35 t/ha, sendo a cultivar Early Wonder a mais tradicional no país (RESENDE; CORDEIRO, 2007).

As principais regiões produtoras de beterraba no Brasil estão localizadas nos estados de São Paulo, Minas Gerais e Rio Grande do Sul. Das propriedades produtoras de beterraba existentes no país, 42% estão na Região Sudeste e 35% na Região Sul, sendo as demais regiões responsáveis por apenas 23% da produção nacional. No nordeste, o cultivo dessa hortaliça é reduzido, pois as temperaturas mais elevadas tendem a reduzir a pigmentação e consequentemente a qualidade do produto (MARQUES et al., 2010).

Nos últimos anos, o interesse em corantes naturais aumentou consideravelmente, principalmente pela toxicidade quase nula e por serem ecologicamente corretos. Corantes naturais possuem compostos com propriedades

antioxidantes e sua presença na dieta pode reduzir o risco de doenças cardiovasculares, câncer e doenças associadas ao envelhecimento. Os pigmentos mais importantes e abundantes na beterraba são as betalaínas, as quais são quimicamente definidas como derivados do ácido betalâmico. As betalaínas conferem uma cor vermelha desejável em alimentos e têm inúmeras aplicações na indústria, como aditivos em gelatinas, sobremesas, doces, alimentos assados, etc. (CHETHANA; NAYAK; RAGHAVARAO, 2007).

A microencapsulação por atomização é uma solução econômica e um método muito utilizado para a preservação de corantes naturais por aprisionamento dos ingredientes em um material de revestimento (PITALUA et al., 2010). É de grande importância para a indústria otimizar esse processo de secagem, afim de obter produtos com melhores características sensoriais e nutricionais, bem como aumentar o rendimento. Uma alternativa para evitar os problemas de manipulação e processamento característico da secagem por atomização é adicionar agentes carreadores, que melhoram a estabilidade do material durante a secagem e o armazenamento, desempenhando ainda a função de agentes encapsulantes (BHANDARI et al., 1993; RIGHETTO; NETTO, 2005). Os materiais de parede utilizados na microencapsulação representam uma variedade de compostos naturais ou sintéticos que incluem carboidratos, lipídios e proteínas (CARDOSO; GROSSO; VITALI, 2001).

Considerando-se que a beterraba apresenta uma grande quantidade de betalaínas e, conseqüentemente, uma elevada capacidade antioxidante, e levando-se em conta o fato de que as betalaínas são pigmentos instáveis, a microencapsulação do extrato de beterraba representa uma técnica promissora no sentido de aumentar a estabilidade desses pigmentos.

Dessa forma, estudar a influência de agentes carreadores na secagem do extrato de beterraba por *spray drying* torna-se importante para facilitar e otimizar o processo de secagem; além disso, o uso de carreadores apresenta o potencial de proteger as betalaínas, garantindo um produto estável, com alto poder antioxidante e que poderá ser utilizado como corante natural.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo geral a obtenção de extrato de beterraba em pó através do processo de secagem por atomização (*spray drying*) utilizando amido modificado e maltodextrina como agentes carreadores, visando proteger as betalaínas. Para alcançar esse objetivo geral, os trabalhos foram conduzidos de forma a atingir uma série de objetivos específicos, descritos a seguir.

2.2. Objetivos específicos

- Estudar a influência da formulação e da concentração do agente carreador sobre o processo de secagem por atomização do extrato de beterraba, levando em consideração o rendimento do processo.
- Estudar a influência da formulação e da concentração do agente carreador sobre as propriedades físico-químicas das partículas produzidas (tamanho e morfologia das partículas, cor, solubilidade, retenção de betalaínas, e atividade antioxidante) através do processo de encapsulação por atomização.
- Avaliar a estabilidade das betalaínas no extrato de beterraba produzidos com os diferentes agentes carreadores frente à luz e ao pH.
- Determinar as isotermas de sorção, temperaturas de transição vítrea (T_g) e pegajosidade (*stickiness*) em função da concentração dos agentes encapsulantes e do teor de água, buscando correlacioná-las com a eficiência de encapsulação e estabilidade das betalaínas.
- Aplicar as microcápsulas como corante natural em queijo *petit suisse* e avaliar a aceitação do produto através de teste afetivo e intenção de compra.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Microencapsulação

A microencapsulação consiste no processo de empacotamento de pequenas porções de líquido, gás ou sólidos (denominadas por núcleo, material ativo, recheio ou fase interna) cobertas ou aprisionadas por uma cápsula protetora (denominada parede, cobertura ou encapsulante) sendo as partículas formadas denominadas microcápsulas (Figura 3.1). Essa técnica isola e protege os componentes ativos das condições ambientais adversas do meio, como luz, oxigênio, umidade e interações com outros compostos, de modo a evitar o efeito da exposição inadequada, estabilizar o produto, aumentar a vida útil e promover a liberação controlada do encapsulado em condições e velocidade específicas. Há uma tendência mundial no sentido de que os alimentos não sejam mais somente vistos como uma fonte de nutrientes com apelo sensorial, mas também como fonte de bem-estar e de saúde para os indivíduos. Essa mudança de perspectiva requer mudanças de paradigma no desenvolvimento de novos produtos, aplicando-se os métodos tradicionais, mas também se observando a necessidade do controle da bioacessibilidade de determinados componentes dos alimentos. Essa abordagem torna-se cada vez mais relevante conforme se estabelecem as relações entre genética, alimentação e saúde, e a microencapsulação é um meio efetivo de se alcançar tais objetivos (FAVARO-TRINDADE; PINHO; ROCHA, 2008).

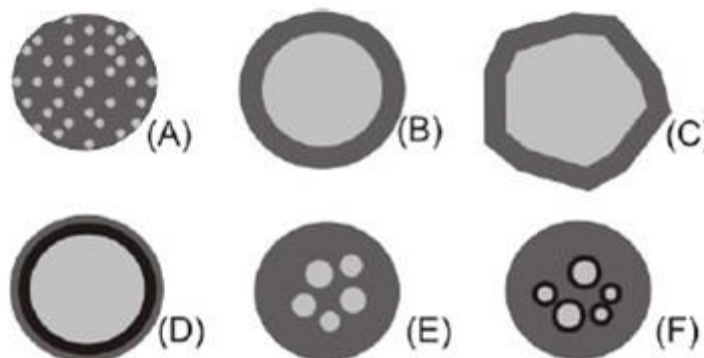


Figura 3.1. Exemplos de microcápsulas. (A) Microesfera. (B) Microcápsulas simples. (C) Microcápsula simples irregular. (D) Microcápsula de parede dupla. (E) Microcápsula com vários núcleos. (F). Agrupamento de microcápsulas (ARSHADY, 1993).

A indústria de alimentos utiliza a microencapsulação por várias razões, sendo as principais citadas a seguir (AZEREDO, 2005; MADENE et al., 2006; SANTOS; FÁVARO-TRINDADE; GROSSO, 2005; SHAHIDI; HAN, 1993):

- transformar líquidos em sólidos para uso em sistemas secos;
- reduzir a reatividade do material ativo em relação ao ambiente (luz, oxigênio e umidade);
- diminuir as taxas de evaporação (compostos voláteis) ou transferência de massa do material ativo para o ambiente;
- melhorar as condições de manuseio do material ativo através da redução da higroscopicidade, prevenção da formação de aglomerados, dispersão uniforme do material ativo em misturas, principalmente quando em pequenas quantidades, dando-lhe dimensões e superfície similares às dos demais componentes, e manutenção da integridade de sua estrutura;
- controlar a liberação do material ativo até o estímulo apropriado;
- mascarar o sabor e o odor do material ativo.

As definições e empregos da microencapsulação têm sido ampliados devido às novas necessidades que a indústria de alimentos apresenta em relação a

propriedades cada vez mais complexas nas formulações, as quais muitas vezes só podem ser conferidas pela microencapsulação (GOUIN, 2004).

A denominação do produto final de um processo de encapsulação depende do tamanho das partículas resultantes. São denominadas microcápsulas quando seu tamanho se situa na faixa de 0,2 a 5.000 μm , macrocápsulas quando possuem tamanhos superiores a 5.000 μm , e nanocápsulas quando são menores que 0,2 μm (AZEREDO, 2005; DESAI; JIN PARK, 2005). A Tabela 3.1 mostra as faixas de tamanhos de partículas produzidas por diferentes métodos de encapsulação.

Existem diversas técnicas de microencapsulação, as quais são divididas em três grupos conhecidos como métodos físicos, químicos e físico-químicos. Destacam-se entre os métodos físicos o *spray drying*, *spray chilling*, *spray cooling*, cobertura por *spray* em leito fluidizado, extrusão, extrusão centrífuga em múltiplos orifícios, co-cristalização e liofilização. Os métodos químicos, por sua vez, são constituídos pela coacervação, envolvimento por lipossomas e separação em fase orgânica. Os métodos físico-químicos são representados pela inclusão molecular e polimerização interfacial.

Tabela 3.1. Faixas de tamanho de partículas obtidas de acordo com os métodos de encapsulação (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2005).

Método de encapsulação	Faixa de tamanhos (μm)
Spray drying	20-150
Extrusão centrífuga	125-3000
Fluidização	50-10000
Extrusão	700-6000
Coacervação	1-500

A escolha do método para a microencapsulação depende de fatores econômicos, das condições de processamento às quais o material encapsulado deve resistir sem liberar seu conteúdo, da funcionalidade que o material ativo deve fornecer ao produto final, do mecanismo de liberação do recheio, do tamanho de partícula desejada, das propriedades do agente encapsulado e do material de parede,

e da aplicabilidade como ingrediente em alimentos e mecanismos de liberação (ROCHA; FÁVARO-TRINDADE; GROSSO, 2012).

A escolha do agente encapsulante depende de uma série de fatores, entre eles a não reatividade com o material a ser encapsulado, o processo utilizado para a formação da microcápsula e o mecanismo de liberação ideal. Muitos materiais podem ser utilizados como cobertura para as microcápsulas, dentre eles: goma arábica, ágar, alginato e carragena; os carboidratos amido, amidos modificados, dextrinas e sacarose; as celuloses carboximetilcelulose, acetilcelulose, nitrocelulose; os lipídios parafina, mono e diacilgliceróis, óleos e gorduras; os materiais inorgânicos sulfato de cálcio e silicatos; as proteínas do glúten, caseína, gelatina e albumina (JACKSON; LEE, 1991).

3.2. Microencapsulação por *spray drying*

A secagem por atomização ou *spray drying* é um processo contínuo, onde um líquido ou pasta é transformado em um produto seco, na forma de pó, caracterizando-se por um tempo de secagem relativamente curto. O processo consiste basicamente na atomização do líquido que entra em contato com um fluxo de ar quente. A velocidade de desidratação é muito rápida porque a área superficial das partículas é grande e a temperatura do ar de secagem é alta (150 à 300 °C). Desta forma, essa técnica permite a secagem de produtos sensíveis ao calor, sem afetar demasiadamente sua qualidade (RÉ, 1998). A Figura 3.2 apresenta um modelo esquemático de um *spray dryer*.

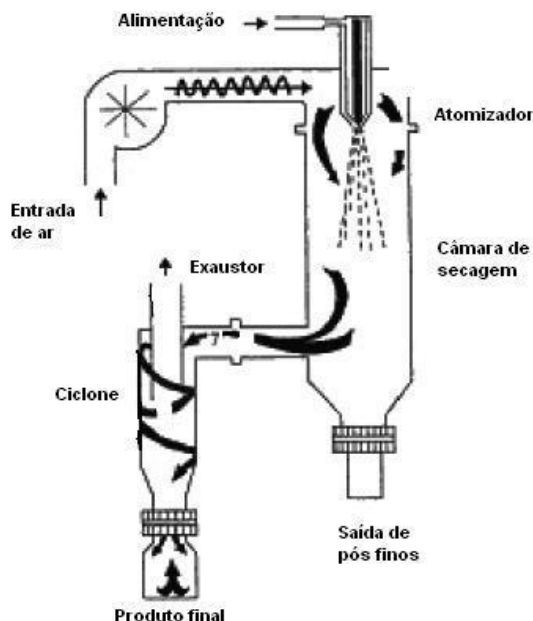


Figura 3.2. Modelo esquemático de um *spray dryer* (AMERI; MAA, 2006).

No processo de encapsulação por *spray drying*, o primeiro passo é a hidratação do material de parede, seguida da dispersão do material de recheio na suspensão. Caso o material de recheio seja oleoso, é desejável que uma emulsão fina e estável do material ativo na solução contendo o material de parede seja formada. A dispersão/emulsão formada é então atomizada em uma câmara contendo ar quente e a evaporação do solvente, normalmente água, resulta na formação de micropartículas (GHARSALLAOUI et al., 2007).

As propriedades físico-químicas do pó produzido por *spray drying* dependem de algumas variáveis do processo como as características da alimentação (viscosidade, tamanho da partícula e vazão) e do ar de secagem (velocidade, temperatura e pressão). Problemas operacionais como a dificuldade na atomização da alimentação, instantaneização e pegajosidade resultam em produtos com baixa qualidade e diminuem o rendimento do processo.

A atomização da alimentação é um dos aspectos críticos do processo de secagem por *spray dryer*. Para que a desidratação seja rápida é importante obter a aspersão de gotas com tamanho pequeno e homogêneo. Além disso, o tamanho das gotas determinará o tamanho das partículas obtidas. O método de secagem por

atomização, quando bem conduzido, gera um produto estável e versátil. Por outro lado, produtos em pó obtidos por *spray drying* são constituídos de pequenas partículas, na faixa de 10 - 100 μm , apresentando propriedades de reconstituição e manipulação relativamente ruins (FUCHS et al., 2006). A secagem por *spray drying* tem sido muito utilizada na produção de sucos e extratos, porém os pós produzidos costumam apresentar problemas de manipulação, como alta higroscopicidade e pegajosidade (stickiness). Isso ocorre devido aos compostos de baixa massa molar, como açúcares e ácidos orgânicos, que constituem a maior parte dos sólidos presentes nesses produtos (BHANDARI et al., 1993). A pegajosidade pode resultar em problemas tecnológicos, como a adesão do pó às paredes do secador, dificuldade de manipulação, empastamento e compactação, tornando o armazenamento e a utilização mais difícil, além de diminuir o rendimento do processo e afetar as características do produto final.

Além do controle de temperatura e umidade do produto durante a secagem, uma alternativa para evitar aderência e pegajosidade é adicionar agentes carreadores com alta massa molar, os quais além de melhorar a estabilidade do material durante a secagem e o armazenamento, também podem desempenhar a função de encapsulantes (BHANDARI et al., 1993; RIGHETTO; NETTO, 2005; TELIS; MARTÍNEZ-NAVARRETE, 2009; TELIS; MARTÍNEZ-NAVARRETE, 2010).

3.3. Agentes carreadores/encapsulantes

A seleção do agente carreador depende das propriedades físico-químicas do material a ser seco, do processo utilizado para formar a partícula e das propriedades finais desejadas. Sua utilização pode minimizar problemas operacionais e promover um melhor manuseio do produto final, conferindo maior proteção contra a adsorção de umidade do ambiente e tornando-o menos higroscópico (TONON et al., 2009). Quando um produto com alto teor de sólidos solúveis é submetido à rápida remoção de água, como na secagem por *spray drying*, a matriz sólida resultante pode estar em um estado amorfo metaestável, o qual é muito sensível a mudanças de

temperatura e umidade. Essa matriz amorfa é muito suscetível à plasticização pela água, seguida por alterações relacionadas à transição vítrea, as quais incluem a pegajosidade, aglomeração e o colapso (ROOS, 1995), bem como alterações de cor (ACEVEDO; SCHEBOR; BUERA, 2006; LING; BIRCH; LIM, 2005). O uso de agentes carreadores aumenta a temperatura de transição vítrea do produto, facilitando a secagem, o transporte e o armazenamento (BHANDARI et al., 1993).

Uma encapsulação eficiente é particularmente dependente do desempenho do agente encapsulante, que deve ter boa solubilidade em água, propriedades emulsificantes, ser passível de secagem e apresentar baixa viscosidade mesmo em alta concentração de sólidos. Geralmente uma única matriz encapsulante não possui todos esses requisitos e esforços têm sido realizados no sentido de encontrar misturas adequadas de proteínas e polissacarídeos em diferentes proporções (KAUSHIK; ROOS, 2008). Os carboidratos são os materiais mais utilizados para encapsulação devido à grande diversidade, habilidade de adsorver compostos voláteis e baixo custo. Alguns tipos de materiais utilizados como encapsulantes são apresentados na Tabela 3.2. Os mecanismos pelos quais esses materiais podem contribuir para a estabilidade na estocagem de pós higroscópicos são baseados em diferentes fatores, os quais podem ocorrer simultaneamente, como: competição pela umidade com os componentes do produto; atuação como uma barreira física entre as partículas, mesmo sem recobrir completamente a superfície das partículas; aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) da fase amorfa; formação de uma barreira protetora contra a umidade na superfície de partículas higroscópicas (AGUILERA; DEL VALLE; KAREL, 1995).

Tabela 3.2. Agentes encapsulantes utilizados para ingredientes alimentícios (SHAHIDI; HAN, 1993).

Carboidratos	amido, maltodextrinas, xarope de milho, dextrana, sacarose, ciclodextrinas
Celuloses	carboximetilcelulose, metilcelulose, etilcelulose, nitrocelulose, acetilcelulose, acetato-ftalato de celulose, acetato-butilato-ftalato de celulose
Gomas	goma acácia, ágar, alginato de sódio, carragena
Lipídeos	ceras, parafina, cera de abelha, ácido triesteárico, diglicerídeos, monoglicerídeos, óleos, gorduras, óleos hidrogenados
Proteínas	glúten, caseína, gelatina, albumina, hemoglobina, peptídeos, proteínas de soja, proteínas do soro do leite

A indústria de alimentos utiliza a técnica de microencapsulação principalmente para reduzir a reatividade do produto com o meio externo, diminuindo a velocidade de transferência do material para o ambiente. Desse modo, um melhor manuseio do produto é promovido, uma vez que o mesmo adquire uma forma sólida, com maior uniformidade, facilitando misturas. Tonon et al. (2009) avaliaram o efeito de diferentes agentes carreadores (goma arábica, maltodextrina e fécula de mandioca) na secagem de suco de açaí obtido por atomização. Os autores relataram pós menos higroscópicos com o aumento da concentração de maltodextrina (30 %), confirmando sua eficiência como agente carreador. Robert et al. (2010) realizaram a secagem por *spray dryer* para encapsulação das antocianinas do suco de romã. A maltodextrina se mostrou melhor agente encapsulante em comparação com isolado proteico de soja. Gabas et al. (2007) e Martinelli et al. (2007) analisaram os efeitos da adição de maltodextrina e goma arábica aos sucos de abacaxi e de limão, respectivamente, sobre as isotermas de sorção e calor isostérico de sorção dos sucos em pó. A adição de carboidratos poliméricos diminuiu a umidade de equilíbrio em uma determinada atividade de água e reduziu a susceptibilidade das isotermas às variações de temperatura. Telis e Martínez-Navarrete (2009; 2010) estudaram os efeitos da adição de maltodextrina

e goma arábica sobre a T_g , isotermas de sorção e alterações estruturais e de cor em pós de *grapefruit* (toranja) produzidos por liofilização. Os resultados confirmaram o efeito protetor desses biopolímeros durante o armazenamento do produto.

3.3.1. Amido modificado

O amido é um material abundante e barato, entretanto não possui grupos hidrofóbicos, não exercendo, portanto, praticamente nenhum efeito emulsificante. Além disso, soluções de amido apresentam viscosidades elevadas, não sendo apropriadas para a maioria dos processos de encapsulação. Assim, os amidos utilizados para microencapsulação devem ser modificados quimicamente por meio de hidrólise parcial seguida da reação com um componente hidrofóbico (AZEREDO, 2005; SHAHIDI; HAN, 1993).

O amido modificado é um tipo de amido amplamente utilizado na microencapsulação de aditivos alimentícios. Trata-se de um amido de milho quimicamente modificado por incorporação de um componente lipofílico (grupos octenil succinato). Esse amido atende a todos os requisitos para os agentes carreadores requeridos para a microencapsulação por *spray drying*. Além de emulsificante, possui propriedades estabilizadoras e capacidade de formação de película. É uma substância relativamente barata, sendo uma alternativa para o uso de materiais mais onerosos, como gomas e isolados proteicos (DOMIAN et al., 2015).

Em soluções aquosas, as preparações de amido modificado são quase incolores e não alteram o sabor natural e cor do produto microencapsulado. Eles podem ser aplicados em concentrações que atingem até 50%, enquanto que a concentração aplicada para outros materiais de características similares, como a goma arábica, é de 35% de matéria seca. Uma alta concentração de agente carreador permite minimizar as perdas do material microencapsulado, aumentando a eficácia da secagem por atomização. Além disso, o amido é um polímero caracterizado pela temperatura de transição vítrea na faixa de 151 a 243 °C, e assim pode ser exposto

às temperaturas elevadas aplicadas no processo de secagem e não sofre o fenômeno da transição vítrea (DOMIAN et al., 2015).

3.3.2. Maltodextrina

Carboidratos, em geral, são considerados bons agentes encapsulantes. As maltodextrinas são formadas pela hidrólise parcial, por ácidos ou enzimas, do amido de milho e estão disponíveis em diferentes graus de dextrose equivalente (DE), que indicam o nível de hidrólise do polímero de amido. A maltodextrina apresenta como vantagens boa relação custo/efetividade, capacidade de formar soluções concentradas com baixa viscosidade, boa solubilidade, além de ser insípida e inodora. Entretanto, não possui propriedade emulsificante e, por este motivo, deve ser utilizada juntamente com outros materiais que possuam essa propriedade, como proteínas (GHARSALLAOUI et al., 2007; MADENE et al., 2006).

A maltodextrina facilita o processo de secagem de alimentos ricos em açúcares (ADHIKARI et al., 2004). Atuando como encapsulante ou material de parede, protege o material das condições adversas do meio, como luz, umidade, oxigênio e interações com outros compostos, estabilizando o produto, aumentando a vida útil e promovendo a liberação controlada do encapsulado em condições pré-estabelecidas (SHAHIDI; HAN, 1993).

3.4. Betalaínas

Betalaínas são compostos nitrogenados presentes na beterraba, apresentando reconhecida atividade antioxidante. São classificadas em betacianinas, que conferem a cor vermelho-violeta à beterraba, e em betaxantinas, um corante vermelho-alaranjado também presente na beterraba, porém em menor proporção que as betacianinas (PITALUA et al., 2010). As betalaínas foram primeiramente isoladas a partir das raízes vermelhas de *Beta vulgaris*, planta que deu seu nome a esta classe de pigmentos, e são usadas para colorir uma grande

variedade de alimentos e produtos processados. Também são encontradas em algumas espécies fúngicas dos gêneros *Amanita* e *Hygrocybe*. Além da *Beta vulgaris* (família Chenopodiaceae), eles são encontrados em sementes de amaranto (Amaranthaceae), *Bougainvillea bracts* (Nyctaginaceae) e flores e outras partes de plantas das famílias Aizoaceae, Basellaceae, Didieraceae, Phytolaccaceae e Portulacaceae (CASTELLANOS-SANTIAGO; YAHIA, 2008).

Betalaínas têm recebido atenção crescente devido à suas atividades antiviral e antimicrobiana. A estabilidade das betalaínas é fortemente influenciada por açúcar, luz, oxigênio, atividade de água, pH (excelente estabilidade entre pH 4 e 5 e razoável entre pH 3 e 4 e pH 5 e 7) e temperatura. A oxidação das betalaínas é acelerada na presença de luz e oxigênio (CHETHANA et al., 2007; FENNEMA, 1996; VOLP; RENHE; STRINGUETA, 2009). Todos os pigmentos da classe das betalaínas são solúveis em água, uma propriedade muito explorada na extração do pigmento (CHETHANA et al., 2007).

O potencial antioxidante das betalaínas é atribuído às suas características estruturais. Nas betaxantinas, um aumento no número de resíduos hidroxí e amina promove a eliminação de radicais livres e nas betacianinas a glicosilação reduz essas atividades, enquanto a acilação aumenta o potencial antioxidante. As betalaínas, betanina e indicaxantina estão envolvidas na proteção da partícula de LDL-colesterol contra modificações oxidativas (VOLP et al., 2009).

O corante vermelho de beterraba é disponível como extrato produzido pela evaporação do suco de beterraba sob vácuo até um teor de sólidos total de 40-60%, ou na forma de pós obtidos pela secagem por pulverização do concentrado. Os produtos em pó são mais estáveis devido à menor taxa de degradação dos pigmentos. A estabilidade térmica das betalaínas depende de numerosas condições físicas, das quais as condições de aquecimento são os fatores mais importantes (NEMZER et al., 2011).

A estrutura química das betalaínas (Figura 3.3) representa a condensação da amina primária ou secundária com ácido betalâmico (FENNEMA, 1996).

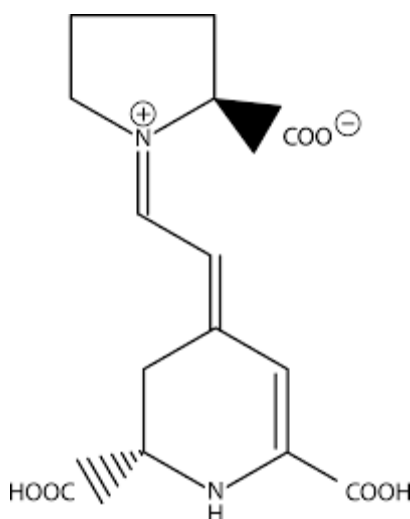


Figura 3.3. Estrutura química das betalaínas.

Pesquisas têm sido realizadas com o intuito de reduzir o uso de corantes alimentícios sintéticos, dando lugar ao uso de corantes de fontes naturais. Pitalua et al. (2010) investigaram a atividade antioxidante de microcápsulas de suco de beterraba usando goma arábica como material de parede e constataram que a estabilidade e a atividade oxidativa das microcápsulas dependem da atividade de água na qual são armazenadas. Cai e Corke (2000) estudaram a secagem de betacianina extraída de amaranto e verificaram que ocorreu perda de pigmento com o aumento da temperatura, sugerindo que temperaturas superiores a 180 °C não são indicadas para secagem de betacianinas. Os autores também observaram que temperaturas menores resultaram em maior estabilidade do produto durante o armazenamento.

Nemzer et al. (2011) foram os primeiros pesquisadores a relatar a comparação da composição betalaínica, que inclui a betalaína desidrogenada e derivados descarboxilados da betalaína, de extratos de beterraba concentrados por diferentes métodos. Esses produtos são frequentemente utilizados na indústria de alimentos e compreendem uma grande percentagem do consumo de betalaína, em conjunto com as fontes naturais destes pigmentos. Esses autores concluíram que a introdução de um material formulado a base de betalaínas mais concentrado pode

proporcionar novas oportunidades para o uso desses pigmentos para as indústrias alimentícias e farmacêuticas.

3.5.Caracterização de alimentos em pó

As condições utilizadas durante a secagem por atomização e as características do produto em solução ou suspensão, são importantes para a obtenção do produto final, uma vez que afetam um número de parâmetros críticos, tais como o tamanho das partículas e morfologia. As propriedades do líquido a ser seco (concentração, viscosidade, tensão superficial, solubilidade, etc.), juntamente com os parâmetros de secagem (temperatura de entrada e de saída, fluxo de alimentação, fluxo de ar aquecido, etc.) e as variáveis fundamentais (taxa de evaporação, pressão de vapor, tamanho de gotícula, etc.), afetam diretamente as propriedades dos pós obtidos, tais como o tamanho e a distribuição das partículas, a morfologia, a área superficial, densidade, compressibilidade, entre outras. Algumas propriedades, tais como a fluidez e a compressibilidade são fortemente influenciadas pelo tamanho, forma e superfície das partículas. As partículas maiores e esféricas fluem geralmente muito melhor do que aquelas de tamanho menor, enquanto estas tendem a dissolver-se mais facilmente e são capazes de fornecer suspensões com uma viscosidade mais elevada do que as maiores (SARRATE et al., 2015).

A distribuição do tamanho de partículas consiste em expressar a frequência da quantidade de partículas sólidas em cada faixa de tamanho, normalmente dada em fração mássica ou volumétrica, em função dos diferentes diâmetros de partícula encontrados em uma amostra. A descrição da distribuição do tamanho das partículas é utilizada para caracterizar as propriedades de materiais particulados como pós, suspensões, emulsões e gotas, quanto à sua abrasividade, aglomeração, grau de dispersão, deposição, fluidez, granulação, permeabilidade, sedimentação e turbidez, entre outras características (TONON; BRABET; HUBINGER, 2009).

Propriedades como umidade e atividade de água são essenciais no que diz respeito à estabilidade e estocagem dos pós. A temperatura de entrada do ar de

secagem é diretamente proporcional à velocidade de secagem da microcápsula e o teor final de água. Quando a temperatura de entrada do ar é baixa, a menor taxa de evaporação provoca a formação de microcápsulas com membranas de alta densidade, com elevado teor de água, má fluidez e facilidade de aglomeração. No entanto, uma elevada temperatura de entrada de ar provoca uma evaporação excessiva e resulta em fissuras na membrana, as quais induzem a liberação prematura e uma subsequente degradação do ingrediente encapsulado (ROCCIA et al., 2014).

3.5.1. Propriedades de sorção da água

A umidade de equilíbrio de um material, em uma determinada temperatura, é definida como a umidade correspondente ao equilíbrio entre as pressões de vapor da água no material e no meio em que este se encontra. Essa variável determinará o mínimo valor de umidade que o material pode atingir em um determinado conjunto de condições operacionais, sendo seu valor de fundamental importância na modelagem de processos de secagem (LEHN; PINTO, 2004).

As isotermas de sorção de água são dados que relacionam a quantidade de água de um alimento com sua atividade de água, uma vez alcançado o equilíbrio, à temperatura constante. Constituem uma ferramenta muito valiosa, pois podem ser utilizadas para prever mudanças na estabilidade dos alimentos, para determinar condições de estocagem, para selecionar embalagens e ingredientes e para subsequente desenvolvimento e otimização de equipamentos de secagem (STENCL, 2004).

A informação a partir das isotermas é de utilidade nas operações de concentração e desidratação, na formulação de misturas de alimentos evitando a migração de água entre os diversos ingredientes, na determinação da impermeabilidade requerida no material embalado, e na predição da estabilidade química e física dos alimentos em função do conteúdo de água (FENNEMA, 1996).

As isotermas de sorção podem ser obtidas para duas situações: durante a hidratação do material (adsorção) ou durante a sua secagem (dessorção). Segundo

Labuza (1975), essas curvas, que teoricamente são idênticas, não se sobrepõem na prática, sendo comum haver diferenças entre as isotermas de dessorção e adsorção com os valores obtidos por determinações experimentais (Figura 3.4). Esse fenômeno é denominado de histerese.

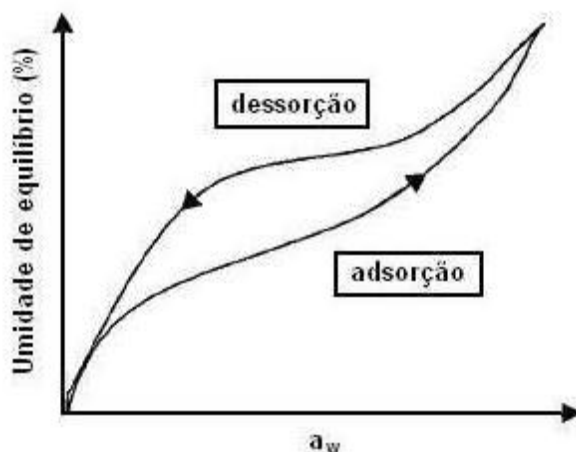


Figura 3.4. Isotermas de adsorção e dessorção.

Muitos modelos matemáticos têm sido propostos para descrever isotermas de sorção de alimentos. No entanto, a maioria dos modelos, empíricos, semiempíricos ou teóricos, apenas são precisos num limitado intervalo de atividade de água ou para alguns tipos de alimento. Não há uma equação geral para todas as isotermas dos alimentos, pois a atividade de água depende bastante da sua composição e da interação dos diferentes constituintes com a água em condições de equilíbrio termodinâmico (PARK et al., 2008). A escolha do modelo mais apropriado geralmente é baseada no grau de ajuste aos dados experimentais e no significado físico do modelo.

As isotermas podem ser classificadas de acordo com os formatos, os quais podem ser de cinco tipos, apresentados na Figura 3.5. No caso de alimentos, as isotermas mais comuns são as dos tipos II e III (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

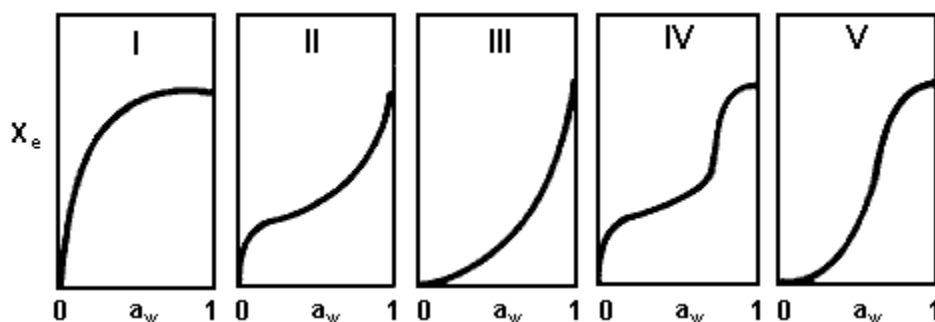


Figura 3.5. Tipos de isothermas de sorção (BRUNAUER et al., 1938).

3.5.2. Transição vítrea em alimentos (T_g)

A transição vítrea é definida como uma transição de segunda ordem, ou seja, as duas fases envolvidas diferem nas segundas derivadas da energia livre, em relação à temperatura e pressão, mas não nas suas energias livres por si mesmas ou nas suas derivadas primeiras (KAUZMANN, 1948).

A temperatura de transição vítrea é considerada uma temperatura de referência: abaixo da T_g , espera-se que o alimento seja estável; acima desta temperatura, a diferença entre a T_g e a temperatura de estocagem é que controla a velocidade das alterações físicas, químicas e biológicas do alimento (Figura 3.6). Conhecendo-se os efeitos da temperatura e da umidade sobre o estado físico e a difusão em matrizes amorfas de alimentos, pode-se estabelecer as relações existentes entre a composição do alimento e as condições de armazenamento (ROOS, 1995).

Como a estabilidade de alimentos é principalmente dependente do conteúdo de água e a temperatura de transição vítrea é também altamente sensível a esse parâmetro, o conceito de transição vítrea é visto como uma excelente ferramenta para compreender os mecanismos de processos em produtos alimentícios e para o controle de sua estabilidade (RIGHETTO; NETTO, 2005).

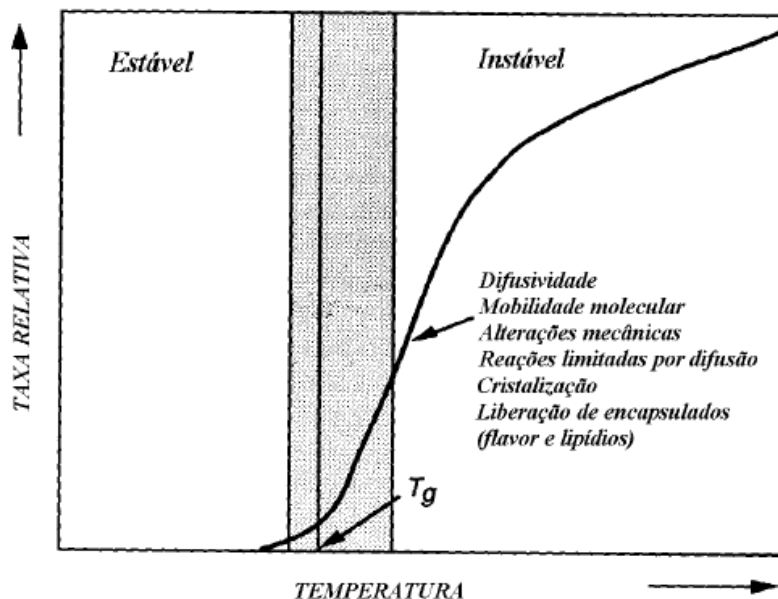


Figura 3.6. Mapa de estabilidade para alimentos amorfos que descreve o efeito da temperatura na taxa relativa de mudanças que são controladas pela temperatura de transição vítrea, T_g (ROOS, 1995).

Estudos mostram que, em vários materiais alimentícios e biológicos, os sólidos estão em um estado amorfo metaestável que é muito sensível a mudanças na temperatura e no conteúdo de umidade. Frequentemente, o estado amorfo é o resultado da remoção de água por desidratação ou congelamento. A matriz amorfa pode existir como um material vítreo muito viscoso ou como uma estrutura amorfa “gomosa” ou “borrachuda” (COLLARES; FINZER, 2002).

A dependência de T_g em função da umidade tem especial significância na desidratação, uma vez que a secagem de um material a temperatura constante pode levá-lo do estado borrachoso para o vítreo devido à redução da umidade e ao consequente aumento de T_g . O grande salto observado nas propriedades viscoelásticas do material nas proximidades de T_g afeta não apenas as propriedades mecânicas do material, mas também o grau de encolhimento que, por sua vez tem um importante papel na taxa de secagem e na qualidade do produto desidratado. O encolhimento (ou “colapso”) ocorre porque a matriz polimérica não é capaz de suportar seu próprio peso. Quanto maior a viscosidade do sistema, menor será a

taxa de encolhimento, de forma que este só ocorre em grau significativo se a temperatura de secagem for superior à T_g do material naquela determinada umidade (ACHANTA; OKOS, 1996).

Um material vítreo é formado quando um líquido típico, com uma estrutura molecular desordenada, é resfriado abaixo de sua temperatura de fusão (T_m) ou temperatura de congelamento, a uma taxa suficientemente alta, de modo a não permitir a cristalização do líquido. A temperatura de transição vítrea é específica para cada material e é afetada por três principais fatores: o material plasticizante, a massa molar e a composição (COLLARES; FINZER, 2002).

Baseado em conceitos da ciência dos polímeros sintéticos, um plasticizante é definido como um “material incorporado em um polímero para aumentar sua flexibilidade e extensibilidade”. A água é um exemplo de um plasticizante de materiais alimentícios amorfos, e o conteúdo de água define a localização de T_g . A plasticização pela água é típica de carboidratos de baixa massa molar, oligossacarídeos, polissacarídeos e proteínas (ROOS, 1995).

A temperatura de transição vítrea (T_g) pode servir de base para o desenvolvimento de processos, equipamentos, embalagens adequadas e condições de estocagem para a máxima estabilidade do produto alimentício (ROOS, 1995). A manipulação adequada da transição vítrea, portanto, auxilia no desenvolvimento de novos produtos alimentícios e leva ao melhor controle de qualidade e melhor utilização dos ingredientes dos alimentos (COLLARES; FINZER, 2002).

3.6. Aplicação do extrato de beterraba microencapsulado como corante natural em queijo *petit suisse*

As cores são indicadores de qualidade importantes que determinam a aceitação do consumidor de alimentos. Atualmente a aplicação de corantes sintéticos diminuiu em favor do uso de corantes naturais, sendo as frutas e vegetais boas fontes destes últimos. No entanto, corantes naturais têm algumas desvantagens, como maior custo e reduzida estabilidade, sendo indicados métodos que possibilitem uma maior vida de prateleira para os mesmos, aumentando sua

estabilidade, como é o caso da encapsulação (HERBACH; STINTZING; CARLE, 2006).

O emprego das betalaínas como corante de origem natural, além de proporcionar a cor desejável em alimentos, pode contribuir para incrementar o valor nutricional dos mesmos. O uso de betalaínas como corante alimentício é aprovado pela União Europeia e tais corantes são rotulados como E-162 (HERBACH et al., 2006).

Apesar de antocianinas serem mais amplamente utilizadas como pigmentos naturais, principalmente proporcionando a cor vermelha e uma gama de cores em tons roxos e violetas, as betalaínas são mais estáveis em relação ao pH e a altas temperaturas, além disso, podem ser utilizadas em alimentos de baixa acidez, onde colorir com antocianinas geralmente não é possível (RAVICHANDRAN et al., 2013).

O *petit suisse* é um tipo de queijo francês e apresenta uma consistência de creme de queijo muito macio e tem um sabor delicado e doce. É obtido por coagulação do leite com coalho e bactérias mesófilas, com a possível adição de outras substâncias (BRASIL, 2000). Depois da fermentação, o queijo é dessorado e, em seguida, sacarose, creme de leite, polpa de frutas, corante e aromatizante são adicionados. No Brasil, o produto é consumido como sobremesa e as vendas são principalmente direcionadas para crianças, sendo importante destacar que nessa faixa etária a ocorrência de alergias alimentares é notável, principalmente devido ao uso de corantes artificiais (PRUDENCIO et al., 2008).

A análise sensorial estuda a relação entre um estímulo físico e a resposta dada pelo provador. Na verdade, existem pelo menos três etapas nesse processo. O estímulo atinge o órgão do sentido e é convertido em um sinal nervoso que vai para o cérebro. Com experiências anteriores na memória, o cérebro interpreta, organiza e integra as sensações do estímulo como percepções. Por último, uma resposta é formulada com base nas percepções do provador (SCHIFFMAN, 1996).

Güneşer (2016) avaliou a estabilidade de betalaínas de beterraba em leite de vaca durante o tratamento térmico e concluíram que a degradação das betalaínas não aumentou com o aumento da temperatura e do tempo de exposição do leite.

Essa degradação seguiu uma cinética de primeira ordem. Também foi verificado que os valores L^* eram mais estáveis do que os valores de h e C , no leite colorido durante o aquecimento. O autor ainda ressalta a necessidade de mais estudos sobre a degradação deste corante natural em vários sistemas alimentícios reais para se obter a relação entre as mudanças de cor e vida de prateleira dos produtos durante o processamento e armazenamento.

Pereira et al. (2016) estudaram antocianinas de extrato de pele de jabuticaba aplicadas em queijo *petit suisse* probiótico com possível utilização contra o *stress* oxidativo do produto e relatou que este extrato foi capaz de manter a contagem de cultura probiótica acima de 6 ciclos logarítmicos durante os 28 dias de armazenamento refrigerado, que faz com que o produto possa ser considerado probiótico. Além disso, também foram observados resultados negativos da sua adição, como um pH mais baixo, aumento de alguns ácidos (lático, acético, oleico e linoleico), aumento da proteólise, ao longo do armazenamento. Os testes sensoriais indicaram um bom desempenho do extrato da pele de jabuticaba nas amostras, que apresentaram pontuação satisfatória em todos os atributos avaliados, o que sugere que as alterações observadas nos parâmetros físico-químicos do queijo *petit suisse* não foram percebidas pelos consumidores.

Prudencio et al. (2008) observaram que uso de soro de queijo é possível para a fabricação de queijo *petit suisse*. Os valores obtidos por esses autores para o tempo de meia-vida e percentual de retenção de cor das antocianinas e betalaínas adicionadas aos queijos, com ou sem soro, indicaram que estes pigmentos naturais podem ser aplicados a este tipo de alimento devido às propriedades funcionais. Esses autores atribuem a elevada estabilidade das betalaínas no queijo *petit suisse* observada no estudo a possível interação entre as proteínas e às betalains, pois sabe-se que algumas proteínas e amino ácidos podem aumentar a estabilidade destes pigmentos.

A aplicação de betalaínas em alimentos atende tanto aos aspectos sensoriais, atribuindo cor desejável, quanto efeitos positivos para a saúde do consumidor, devido às suas propriedades farmacológicas. Apresentam grande potencial para uso como alimentos funcionais, ao contrário dos corantes sintéticos que podem

provocar efeitos adversos em humanos. As fontes desses pigmentos devem ser estudadas com o intuito de melhorar a extração, rendimento e viabilidade utilizando-se de ferramentas biotecnológicas tais como culturas de tecidos de plantas e engenharia genética, para melhorar a produção de betalaínas (GENGATHARAN; DYKES; CHOO, 2015).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Para a obtenção do extrato de betalaínas foram utilizados 4 kg de beterrabas (*Beta vulgaris* L.) do cultivar Early Wonder adquiridas no mercado local de São José do Rio Preto. Os agentes encapsulantes utilizados foram amido de milho ceroso enzimaticamente modificado (Hi-Cap™ 100, National Starch, Brasil) e maltodextrina DE 10 (Mor-Rex® 1910, Corn Products, Brasil). As umidades, em base seca, determinadas em estufa a 105 °C por 6 horas, resultaram em 7,2 e 4,5% para o amido modificado e para a maltodextrina, respectivamente. Essas concentrações foram levadas em consideração quando as diferentes proporções de encapsulantes foram pesadas para preparo das dispersões.

4.2. Metodologias

4.2.1. Obtenção do extrato de betalaínas

O extrato foi obtido segundo metodologia proposta por Cuchinsk, Caetano e Dragunski (2010), com modificações. As beterrabas foram descascadas, cortadas em pedaços e trituradas com etanol 70% (volume) na proporção 1:2 com mixer doméstico (Philips Walita) por 30 segundos. Essa mistura foi deixada em repouso por 48 horas a 5 °C e então foi filtrada a vácuo para eliminar os resíduos sólidos, utilizando papel-filtro (espessura de 205 µm e tamanho dos poros 14 µm). A fração líquida foi levada para evaporação do etanol em evaporador rotativo (TE-2005, Tecnal, Brasil) a 50 °C até atingir volume constante. Foram realizadas várias extrações até se conseguir quantidade de extrato suficiente para o estudo. A cada extração, o conteúdo obtido era congelado. Ao final, todas as alíquotas de extrato obtidas foram homogeneizadas em um mesmo recipiente, sendo o teor de sólidos ajustado em 15 °Brix. Em seguida o extrato foi fracionado em porções de 20 g,

acondicionadas em pequenas embalagens de polietileno protegidas da luz e congeladas em ultrafreezer (Liotop, FV 500, Brasil) a -35 °C para uso nos ensaios de secagem.

4.2.2. Análises físico-químicas (extrato e beterraba *in natura*)

As beterrabas *in natura* utilizadas e o extrato obtido tiveram aferidos seus teores de acidez total, cinzas, sólidos totais, açúcares totais, sólidos solúveis e pH.

A análise de acidez total titulável foi realizada segundo metodologia da AOAC (1995). A acidez foi expressa em teor de ácido cítrico. A determinação de sólidos totais foi realizada pelo método gravimétrico em estufa a vácuo a 60 °C e 600 mmHg por 48 horas. O teor de cinzas foi determinado pelo método de incineração em mufla a 550 °C. Os açúcares foram determinados pelo método descrito pela AOAC (BUGNER; FEINBERG, 1992). Através de um refratômetro digital foi determinado o teor de sólidos solúveis (°Brix). O pH foi determinado em pHmetro digital.

4.2.3. Delineamento experimental

Foi utilizado um delineamento estatístico do tipo central composto 2^4 para determinar as formulações das misturas de materiais encapsulantes com auxílio do programa computacional Statistica 10 (StatSoft, Tulsa, EUA), baseado em experiências anteriores e respeitando as limitações do equipamento. As variáveis independentes foram: temperatura do ar de secagem (140 a 180 °C), vazão do ar de secagem (300 a 500 L/h), porcentagem da substituição do amido modificado (Am) pela maltodextrina (Md) (Am:Md de 80:20 a 50:50) e concentração total de carreadores (15 a 35%), resultando em 26 ensaios, incluindo os pontos axiais e duas repetições do ponto central. As respostas avaliadas foram: umidade das microcápsulas, rendimento do processo, solubilidade, retenção de betalaínas e os parâmetros de cor L^* , C^* e h .

As Tabelas 4.1 e 4.2 apresentam os valores das variáveis independentes codificadas e os ensaios realizados para o planejamento experimental, respectivamente.

A Análise de Variância (ANOVA), o teste de falta de ajuste (teste F), a determinação dos coeficientes de regressão e a obtenção das superfícies de resposta foram realizadas com o auxílio do *software* Statistica 10 (StatSoft, Tulsa, EUA).

4.2.4. Adição do material encapsulante

Os encapsulantes foram diluídos em água destilada nas concentrações determinadas, resultando em uma massa total de 100 g. Então foram acrescentados 10 g de extrato, homogeneizando em ultra turrax (IKA T25D, Staufen, Alemanha) por 5 minutos e 18000 rpm.

4.2.5. Secagem por atomização (microencapsulação)

As amostras foram submetidas à secagem por atomização em um mini *spray dryer* (B-290, Büchi, Suíça) (Figura 4.1). O equipamento possui um bico atomizador com orifício de 0,7 mm de diâmetro, a pressão do compressor foi ajustada em 6 bar e a aspiração em 90%. As condições utilizadas para a secagem variaram conforme determinadas no planejamento experimental. A vazão de alimentação foi fixada em 5 mL/min.

As microcápsulas produzidas foram acondicionadas em embalagens de polietileno seladas, protegidas da luz e armazenadas em dessecador com sílica gel para não absorver umidade do ambiente.

Tabela 4.1. Valores das variáveis independentes no planejamento experimental central composto 2^4 para ensaios de secagem por atomização.

Variáveis Independentes	Níveis				
	-2	-1	0	+1	+2
Temperatura do ar de secagem (°C)	120	140	160	180	200
Vazão do ar de secagem (L/h)	200	300	400	500	600
Proporção Am:Md	95:5	80:20	65:35	50:50	35:65
Concentração total de agentes carreadores (g/100g)	5	15	25	35	45



Figura 4.1. Spray dryer utilizado na obtenção das microcápsulas.

Tabela 4.2. Planejamento experimental dos ensaios de secagem em *spray dryer*.

Ensaio	Amostra	Temperatura do ar (°C)	Vazão de ar (L/h)	Proporção Am:Md	Concentração total de agentes carreadores (g/100 g)
1	Am80Md20[15]	140	300	80:20	15
2	Am80Md20[35]	140	300	80:20	35
3	Am50Md50[15]	140	300	50:50	15
4	Am50Md50[35]	140	300	50:50	35
5	Am80Md20[15]	140	500	80:20	15
6	Am80Md20[35]	140	500	80:20	35
7	Am50Md50[15]	140	500	50:50	15
8	Am50Md50[35]	140	500	50:50	35
9	Am80Md20[15]	180	300	80:20	15
10	Am80Md20[35]	180	300	80:20	35
11	Am50Md50[15]	180	300	50:50	15
12	Am50Md50[35]	180	300	50:50	35
13	Am80Md20[15]	180	500	80:20	15
14	Am80Md20[35]	180	500	80:20	35
15	Am50Md50[15]	180	500	50:50	15
16	Am50Md50[35]	180	500	50:50	35
17	Am65Md35[25]	120	400	65:35	25
18	Am65Md35[25]	200	400	65:35	25
19	Am65Md35[25]	160	200	65:35	25
20	Am65Md35[25]	160	600	65:35	25
21	Am95Md05[25]	160	400	95:05	25
22	Am35Md65[25]	160	400	35:65	25
23	Am65Md35[05]	160	400	65:35	05
24	Am65Md35[45]	160	400	65:35	45
25*	Am65Md35[25]	160	400	65:35	25
26*	Am65Md35[25]	160	400	65:35	25

* Pontos centrais

4.2.6. Caracterização das microcápsulas

As microcápsulas de betalaínas foram submetidas a análises de umidade pelo método gravimétrico em estufa a 105 °C por 6 horas (AOAC, 1995), rendimento de produção de pó por diferença entre a massa total de sólidos presentes na suspensão antes da secagem e a massa de cápsulas resultante da secagem, retenção das betalaínas (de acordo com o item 4.2.6.1), cor e solubilidade (de acordo com o item 4.2.6.3).

4.2.6.1. Retenção das betalaínas

O conteúdo de betalaínas (BLC) foi determinado como descrito por Stintzing et al. (2005) e Pitalua et al. (2010) com modificações. Um grama de microcápsulas foi pesado em balão volumétrico de 10 mL e completado o volume com uma solução de metanol e água (1:1). O balão foi agitado por 5 minutos em agitador de solução e deixado em repouso no escuro por duas horas. Então, o sobrenadante foi diluído em solução de McIlvaine de pH 6,5 (Apêndice A) até obter uma leitura em espectrofotômetro entre 0,8 e 1,0 nos respectivos comprimentos de ondas para betaxantinas e betacianinas, como descrito a seguir:

$$\text{BLC [mg/L]} = [(A \times DF \times MW \times 1000) / (\epsilon \times 1)] \quad (1)$$

Onde A é o valor da máxima absorção corrigida pela leitura a 600 nm, DF é o fator de diluição e 1 o caminho ótico da cubeta (1 cm). Para a quantificação das betacianinas (Bc) e betaxantinas (Bx), os principais componentes das betalaínas na beterraba, a massa molar (MW) e o coeficiente de extinção molar (ϵ) da betanina (MW=550 g/mol; ϵ =60,000 L mol⁻¹ cm⁻¹ pol H₂O; λ =538 nm) e indicaxantina (MW = 308 g/mol; ϵ =48,000 L mol⁻¹ cm⁻¹ pol H₂O; λ =480 nm) foram aplicados, respectivamente. O conteúdo de betalaínas totais é a soma das betaxantinas e betacianinas presentes nas amostras.

A retenção foi expressa em porcentagem, relacionando a quantidade de betalaínas contidas no pó e a quantidade inicial contida na solução, antes da operação de secagem.

4.2.6.2. Medidas de Cor

A cor das amostras foi avaliada por medidas objetivas em colorímetro (Chroma Meter CR-5, Konica Minolta, Japão) com observador a 10° e iluminante D 65 pelas medidas de transmitância e de luminosidade. Antes de realizar a análise, o equipamento foi calibrado com as cores branco e preto padrão. Nesse sistema, L^* representa a claridade da cor, com variações desde 0 = preto até o 100 = branco; a^* pode ter valores positivos (vermelho) ou negativos (verde) e b^* pode ter valores positivos (amarelo) ou negativos (azul). Variações de cor foram expressas pela diferença global de cor (ΔE^*) nos testes de estabilidade, pelo ângulo de tonalidade cromática (h) e pela saturação da cor (C^*) na caracterização das microcápsulas, conforme as equações:

$$h = \arctg(b^*/a^*) \quad (2)$$

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (3)$$

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (4)$$

4.2.6.3. Solubilidade

A solubilidade das microcápsulas foi determinada de acordo com o método proposto por Cano-Chauca et al. (2005), onde 1 g de amostra foi adicionado a 100 mL de água destilada e agitada por 5 minutos. A solução foi centrifugada a 3000×g por 5 minutos. Uma alíquota de 20 mL do sobrenadante foi transferida para placa

de Petri previamente tarada sendo, em seguida, aquecida em estufa a 105 °C por 5 horas. A porcentagem de solubilidade foi calculada por diferença de peso.

4.2.7. Distribuição de tamanho das partículas

O tamanho médio das partículas foi determinado utilizando um analisador de distribuição de tamanho de partícula por difração a laser (Partica - LA 950, Horiba, Japan). O material dispersante usado para fazer as medidas foi etanol. Foram realizadas cinco leituras de cada amostra, dispersando a amostra em etanol dentro da unidade de amostragem na quantidade adequada, conforme recomendação do fabricante.

4.2.8. Morfologia das microcápsulas

As amostras encapsuladas foram submetidas à análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio eletrônico (Philips XL – 30 FEG). As imagens foram obtidas utilizando tensão de 20 kW e *work distance* de 12 mm. Para a análise, as amostras foram imobilizadas em suportes apropriados com ajuda de fita adesiva e recobertas com ouro em equipamento Sputer Coater (SCD 050, Balzers, Brasil). As imagens foram digitalizadas pelo programa computacional Digital Image Transfer (DitWin 1.0, Brasil).

4.2.9. Comportamento de sorção

As isotermas de sorção dos extratos microencapsulados foram determinadas na temperatura de 25 °C pelo método estático gravimétrico (JOWITT, 1983). Sete soluções saturadas de sais (LiCl , $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, MgCl_2 , K_2CO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_2 , NaCl) foram usadas para obter diferentes umidades relativas. Cada solução foi transferida para um frasco hermético de 80 mL, que possui um tripé no seu interior, o qual serve como suporte para os recipientes que contêm as amostras de massa inicial conhecida, cerca de 1 g de pó. Os frascos foram fechados e armazenados em

câmara de temperatura controlada a 25 °C. A massa foi quantificada semanalmente em balança analítica até que as amostras apresentassem massa constante, o que caracteriza o equilíbrio e, então, foram realizadas as medidas de umidade das mesmas.

Os modelos matemáticos descritos na Tabela 4.3 foram ajustados aos valores obtidos de umidade de equilíbrio. Para avaliar qual modelo apresentou o melhor ajuste, utilizou-se o módulo do desvio relativo médio, calculado pela equação 4.

Tabela 4.3: Modelos matemáticos para descrição das isothermas de sorção de água.

Modelo	Equação
GAB	$X_{eq} = \frac{X_m C_{GAB} K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C_{GAB} K a_w)}$
BET	$X_{eq} = \frac{X_m C_{BET} a_w}{[(1 - a_w)(1 + (C_{BET} - 1)a_w)]}$

Em que: X_{eq} – umidade de equilíbrio (% base seca); a_w – atividade de água; X_m – umidade na monocamada molecular; C_{GAB} , C_{BET} e K – parâmetros que dependem da temperatura e natureza do produto.

$$MRE(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|(X_{eq(exp)} - X_{eq(teor)})|}{X_{eq(exp)}} \quad (4)$$

Onde:

$MRE (\%)$ – desvio relativo médio.

n – número de dados experimentais.

$X_{eq (exp)}$ – umidade de equilíbrio experimental (% base seca).

$X_{eq (teor)}$ – umidade de equilíbrio predita pelo modelo (% base seca).

4.2.10. Temperatura de transição vítrea (T_g)

As temperaturas de transição vítrea dos pós em função do conteúdo de umidade e da proporção de agente carreador foram medidas em um calorímetro

diferencial de varredura DSC8000 (Perkin Elmer, Shelton, EUA), utilizando uma cápsula de alumínio vazia como referência. Após o equilíbrio das amostras, como descrito no item 4.2.9, cerca de 3 mg do pó foram acondicionados nas cápsulas e fechadas hermeticamente para determinação dos termogramas.

A taxa de aquecimento foi de 15 °C/min e a faixa de temperatura avaliada foi entre -80 e 150 °C. O ponto médio da transição vítrea foi considerado como a *T_g* característica (TELIS; MARTINEZ-NAVARRETE, 2010).

4.2.11. Testes de compressão

A pegajosidade foi determinada de acordo com o método descrito por Telis e Martinez-Navarrete (2010). Testes de compressão mecânica foram conduzidos em um texturômetro Texture Analyzer TA-XT2™ (Stable Micro Systems Ltd., Reino Unido), utilizando-se um probe cilíndrico de 10 mm de diâmetro. As amostras do extrato encapsulado foram acondicionadas em diferentes umidades relativas (frascos contendo soluções saturadas de diferentes sais, como descrito no item 4.2.9) e, após atingir suas umidades de equilíbrio, foram colocadas em um porta amostras, sendo comprimidas por uma distância de 3 mm a uma taxa constante de 0,1 mm/s. Os registros de força máxima de compressão para os diferentes pós foram relacionados com a massa de amostra que sofreu o teste e com sua respectiva atividade de água.

4.2.12. Testes de estabilidade

4.2.12.1. Estabilidade à luz

Nos ensaios de estabilidade à luz, as amostras dos materiais encapsulados foram acondicionadas em embalagens transparentes de polietileno de baixa densidade, seladas e armazenadas a 25 °C em câmara de temperatura controlada equipada com lâmpadas fluorescentes de 15 W, à uma distância de 16 cm, sob incidência constante de luz (3500 lux). As amostras foram posicionadas de forma

que a luz incidisse sobre todo material por um período de 98 dias, retirando-se amostras para avaliação a cada 7 dias, nos primeiros 28 dias e depois a cada 14 dias. Para estudo da estabilidade as amostras foram avaliadas quanto ao teor de betalaínas totais, cor e umidade.

4.2.12.2. Estabilidade ao pH

Foi avaliada a estabilidade ao pH do extrato de beterraba e das microcápsulas reconstituídas em soluções aquosas de diferentes valores de pH (soluções tampão McIlvaine em pH's de 2 a 8).

Para permitir a comparação dos resultados do extrato com as microcápsulas, as amostras em pó foram reconstituídas mantendo a mesma proporção de sólidos presentes no extrato líquido. Assim, através de um balanço de massa, considerando a concentração de sólidos totais das cápsulas e a quantidade de água e de sólidos solúveis do extrato, para a reconstituição das amostras contendo 15 g/ 100 g de carreadores são necessários 2,83 g de água /g de pó, enquanto para as amostras com 35 g/ 100 g de carreadores é necessário 1,70 g de água /g de pó. Então, as amostras de cápsulas foram reconstituídas com as soluções tampões nos pH's, levando-se em conta os sólidos presentes nas soluções.

As amostras foram centrifugadas (14.000 rpm) e o sobrenadante foi submetido às análises de cor.

4.2.13. Atividade antioxidante

A determinação da atividade antioxidante pelo método DPPH foi feita de acordo com a metodologia de Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995). As amostras de cápsulas foram reconstituídas com água destilada, da mesma forma descrita no item 4.2.12.2 e a extração foi realizada adicionando-se 1,9 mL de metanol a 100 µL de amostra de cápsulas reconstituídas. As amostras foram acondicionadas em frascos *eppendorfs* e centrifugadas a 10.000 rpm/10 min. Alíquotas de 100 µL desses extratos foram colocadas em diferentes cubetas e

adicionadas de 2,9 ml da solução de DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazila) em metanol (6×10^{-5} M). As cubetas foram deixadas em repouso ao abrigo da luz e, após 30 minutos, a absorbância foi medida a 515 nm. A mesma análise foi feita para soluções de Trolox em várias diluições, permitindo a construção de uma curva padrão. Os resultados foram expressos em μmol de Trolox Equivalente (TE) por 100 g de matéria seca.

4.2.14. Aplicação das microcápsulas como corante em queijo *petit suisse*

Foram produzidas amostras de queijo *petit suisse* para a aplicação do extrato de beterraba microencapsulado como corante natural, usando os seguintes ingredientes: leite pasteurizado tipo A, cloreto de cálcio (0,25 g / L, ECIBRA, Santo Amaro, São Paulo, Brasil), cultura iniciadora (3% p / v, *Streptococcus thermophilus* TA 040, Danisco, São Paulo, São Paulo, Brasil), coalho (Chr. Hansen, Valinhos, São Paulo, Brasil), creme de leite UHT (25% p / p de gordura, Nestlé, Araçatuba, São Paulo, Brasil), polpa de morango, sacarose, aroma de morango (Mix Indústria de produtos Alimentícios Ltda, São Bernardo do Campo, São Paulo, Brasil), de acordo com as normas de boas práticas de fabricação.

Foram seguidas as recomendações de Pereira et al. (2016) para a produção do queijo. Leite (78,5% p / v) e sacarose (10,5% p / v), e o creme de leite esterilizado (5,0% p / v). A mistura foi pasteurizada a 90 °C durante 5 minutos. e então resfriada até 37 °C. O produto foi fermentado a 37 °C até um pH entre 4,7 - 4,9, o que levou cerca de 6 horas.

O queijo foi separado em quatro partes e cada parte foi dividida em amostras de 19 g para receberem 1 g de corante encapsulado, sendo utilizadas quatro amostras de cápsulas, e mantidos sob refrigeração (4 ± 1 °C) para os testes de estabilidade e análise sensorial.

4.2.14.1. Composição físico-química do queijo *petit suisse*

As análises de umidade e cinzas foram realizadas de acordo com AOAC (1995), métodos 990.20 e 945.46, respectivamente. Lipídios totais e proteínas foram quantificados de acordo com IAL (2005), método 034B e 037, respectivamente. Os carboidratos foram calculados por diferença: $100 - (\text{g}/100\text{g umidade} + \text{g}/100\text{g cinzas} + \text{g}/100\text{g lipídios totais} + \text{g}/100\text{g proteína})$. O valor calórico da amostra foi calculado pela soma das porcentagens de proteína e carboidratos multiplicados pelo fator 4 (kcal/g) somado ao teor de lipídios totais multiplicado pelo fator 9 (kcal/g).

4.2.14.2. Estabilidade do queijo *petit suisse*

Cada amostra de 20 g foi acondicionada em frasco de poliestireno com tampa e armazenado em câmara de temperatura controlada a 5 °C (± 1 °C). A cada cinco dias as amostras foram analisadas com relação ao pH, com pHmetro digital, e aos parâmetros de cor.

4.2.14.3. Análise sensorial do queijo *petit suisse*

O projeto desta análise foi enviado e aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa da UNESP de São José do Rio Preto sob o código 56395816.4.0000.5466. Além disso, foi elaborado e apresentado aos provadores um Termo de Consentimento Livre e Esclarecido contendo informações sobre a pesquisa.

Para avaliar a aceitação das amostras de queijo *petit suisse*, utilizando o extrato de beterraba microencapsulado como corante natural, foi realizado um teste de aceitação com 120 consumidores (HOUGH et al., 2006).

Os provadores voluntários que participaram da pesquisa são alunos e funcionários da UNESP/IBILCE que apresentaram interesse em participar das análises. Foram questionados sobre o consumo de queijo *petit suisse* e recrutados aqueles que responderam que gostam e consomem o produto regularmente. Os

produtos foram manipulados utilizando-se as Boas Práticas de Manipulação/Fabricação.

As amostras foram avaliadas em relação aos atributos aparência, cor, aroma, textura, sabor e impressão global. Para essa avaliação foram utilizadas escalas hedônicas numeradas de 1 a 9, representadas pelos termos “desgostei extremamente” e “gostei extremamente”. Também foi analisada a intenção de compra por parte dos provadores, com opções entre “eu certamente compraria este produto” e “eu certamente não compraria este produto” (STONE; SIDEL, 2004). A ficha utilizada para o teste pode ser visualizada na Figura 4.2.

Para se obter a cor considerada adequada para as amostras de queijo *petit suisse*, foi realizado um estudo utilizando Escala do Ideal. Para tanto, foram utilizadas cápsulas com diferentes concentrações de corantes, o que atribuiu diferente intensidade de cor para cada amostra.

As amostras foram servidas aos provadores em cabines individuais do Laboratório de Análise Sensorial da UNESP/IBILCE. A apresentação das amostras foi feita de forma monádica, em copos plásticos brancos descartáveis codificados com algarismos de três dígitos.

Os resultados da avaliação sensorial foram analisados por meio de histogramas de distribuição das respostas sensoriais em porcentagem em função da amostra de cápsulas de beterraba utilizadas.

Nome: _____		Idade: _____							
1. Você está recebendo uma amostra de <i>petit suisse</i> . Por favor, prove-a e avalie o quanto você gostou ou desgostou da mesma de acordo com a escala abaixo.									
Amostra _____		<table border="1"> <tr><td>Aparência</td></tr> <tr><td>Cor</td></tr> <tr><td>Aroma</td></tr> <tr><td>Textura</td></tr> <tr><td>Sabor</td></tr> <tr><td>Aceitação global</td></tr> </table>		Aparência	Cor	Aroma	Textura	Sabor	Aceitação global
Aparência									
Cor									
Aroma									
Textura									
Sabor									
Aceitação global									
9 – Gostei extremamente 8 – Gostei muitíssimo 7 – Gostei moderadamente 6 – Gostei levemente 5 – Não gostei nem desgostei 4 – Desgostei levemente 3 – Desgostei moderadamente 2 – Desgostei muitíssimo 1 – Desgostei extremamente									
2. Prove novamente a amostra e avalie, utilizando a escala abaixo, o quão próximo do ideal está a cor do <i>petit suisse</i> . ☐ Extremamente mais intensa que o ideal ☐ Muito mais intensa que o ideal ☐ Moderadamente mais intensa que o ideal ☐ Ligeiramente mais intensa que o ideal ☐ Cor ideal ☐ Ligeiramente menos intensa que o ideal ☐ Moderadamente menos intensa que o ideal ☐ Muito menos intensa que o ideal ☐ Extremamente menos intensa que o ideal		3. Assinale, utilizando a escala abaixo, qual sua atitude se você encontrasse esta amostra à venda: ☐ Eu certamente compraria este produto ☐ Eu provavelmente compraria este produto ☐ Tenho dúvidas se compraria este produto ☐ Eu provavelmente não compraria este produto ☐ Eu certamente não compraria este produto							
Comentários: _____									

Figura 4.2. Ficha para teste de aceitação de queijo *petit suisse* com adição de extrato de beterraba microencapsulado.

4.2.15. Análise dos resultados

Os resultados obtidos nas determinações analíticas, em triplicata, foram submetidos à análise de variância e as diferenças entre as médias foram testadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade, com o auxílio do software Statistica 10 (StatSoft Europe GmbH, Hamburg, Alemanha).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da beterraba *in natura* e do extrato de beterraba

Os resultados da caracterização físico química da beterraba *in natura* e do extrato obtido (Figura 5.1) estão apresentados na Tabela 5.1. Os resultados são condizentes com dados apresentados pela literatura (TACO, 2011), além de expressar rendimento de 21,5% na obtenção do extrato a partir da matéria-prima, o que pode ser considerado um valor elevado, já que baixos rendimentos na obtenção de extratos vegetais em geral são comumente reportados na literatura. Kozarski et al. (2014) relatam rendimento entre 0,4 e 4,5% na obtenção de extrato de polissacarídeos dietéticos de *Agaricus brasiliensis*. Oliveira, Kamimura e Rabi (2009) relatam rendimentos menores que 1% na obtenção de extrato de pitanga por dióxido de carbono supercrítico. Pimentel et al. (2013) obtiveram rendimentos inferiores a 1% de extrato de folhas de *Piper piscatorium*, uma planta medicinal amazônica, por extração supercrítica.

A alta concentração de betalaínas totais obtidas no extrato (2,88 mg/g) também merece destaque, já que estudos reportam resultados entre 0,0152 e 0,0408 mg/g de betalaínas obtidas de suco, concentrado e em pó, de *Cactus pear*, respectivamente (MOßHAMMER; STINTZING; CARLE, 2006) e 0,13575 mg/g de betalaínas em suco natural de beterraba (PITALUA et al., 2010).



Figura 5.1. Extrato de beterraba.

Tabela 5.1. Caracterização físico-química da beterraba *in natura* e do extrato de beterraba.

	Beterraba <i>in natura</i>	Extrato de beterraba
Umidade (g/100 g)	86,9 ± 0,3	82,9 ± 0,1
Sólidos totais (g/100 g)	13,1 ± 0,3	17,1 ± 0,1
pH (25 °C)	6,26 ± 0,02	5,56 ± 0,02
Acidez titulável (g/100 g)	0,08 ± 0,00	0,19 ± 0,01
Cinzas (g/100 g)	0,91 ± 0,04	1,62 ± 0,03
Rendimento (g/100 g)	---	21,50 ± 0,0
Açúcares totais (g/ 100g)	8,11 ± 0,03	7,62 ± 0,09
Sólidos solúveis (°Brix)	9,77 ± 0,06	15,0 ± 0,0
Betalaínas totais (mg/g)	2,65 ± 0,02	2,88 ± 0,01

Médias ± desvio padrão.

5.2. Ensaio de secagem

Os ensaios de secagem foram realizados de acordo com delineamento composto central rotacional 2^4 completo, com duas repetições do ponto central, resultado em 26 ensaios, como descrito no item 4.2.4. Esse planejamento teve como objetivo avaliar a influência das variáveis independentes (temperatura do ar de secagem, vazão do ar de secagem, proporção entre amido modificado e maltodextrina (Am:Md) e concentração total de agentes carreadores) sobre as respostas analisadas (umidade das microcápsulas, rendimento do processo, solubilidade, retenção de betalaínas e parâmetros de cor L^* , C^* e h). Os ensaios de secagem resultaram em um pó fino e de cor rosa. A Tabela 5.2 mostra os resultados das análises obtidas para cada resposta em cada ensaio, além da concentração de betalaínas totais nas cápsulas.

Na análise estatística, foram calculados os efeitos das variáveis independentes sobre as respostas estudadas, bem como o erro, o coeficiente t e a significância estatística (p).

Não foi possível obter o extrato de beterraba em pó no ensaio 19 (amostra Am65Md35[15]), pois as condições de secagem utilizadas não foram adequadas devido à baixa vazão do ar de secagem (200 L/h), insuficiente para promover a produção das partículas secas.

Tabela 5.2. Planejamento experimental dos ensaios de secagem em *spray dryer*

Ensaio	Amostra	Umidade (% b.s.)	Rendimento (%)	Solubilidade (%)	Betalainas totais (mg/g)	Retenção betalainas (%)	<i>L</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	Temperatura de saída (°C)
1	Am80Md20[15]	2,90±1,47	7,33	93,91±0,37	0,736±0,014	43,06±0,015	58,99±0,10	31,25±0,02	3,23±0,04	83
2	Am80Md20[35]	1,97±0,19	8,84	94,85±1,46	0,325±0,007	43,49±0,008	68,02±0,19	23,58±0,35	4,24±0,13	81
3	Am50Md50[15]	2,38±0,44	27,18	95,42±0,82	0,665±0,003	40,13±0,003	71,93±0,04	21,95±0,06	2,28±0,12	83
4	Am50Md50[35]	1,39±1,19	22,54	96,73±1,39	0,819±0,004	42,84±0,004	74,76±0,03	19,70±0,05	3,55±0,03	83
5	Am80Md20[15]	3,92±4,08	23,42	95,81±1,42	0,697±0,004	41,73±0,005	73,03±0,08	20,22±0,14	2,40±0,10	82
6	Am80Md20[35]	2,04±0,24	7,10	97,82±1,01	0,336±0,002	44,80±0,002	76,34±0,07	17,49±0,03	2,57±0,15	84
7	Am50Md50[15]	1,25±0,32	33,13	97,05±0,52	0,700±0,003	42,43±0,003	69,65±0,09	23,78±0,03	3,36±0,05	82
8	Am50Md50[35]	1,86±0,05	35,85	96,79±1,77	0,337±0,002	45,29±0,002	68,01±0,08	22,89±0,07	6,71±0,06	85
9	Am80Md20[15]	1,13±0,16	35,32	94,86±3,53	0,757±0,010	45,64±0,010	63,51±0,12	27,92±0,03	4,02±0,08	85
10	Am80Md20[35]	1,85±0,17	2,96	96,06±2,64	0,318±0,003	42,49±0,003	70,00±0,15	22,97±0,16	5,22±0,06	84
11	Am50Md50[15]	1,24±0,10	36,18	97,39±0,35	0,756±0,010	45,78±0,010	62,78±0,18	29,11±0,24	5,91±0,05	86
12	Am50Md50[35]	1,30±0,13	36,44	98,02±0,93	0,317±0,012	42,80±0,012	68,24±0,58	23,19±0,63	8,40±0,17	81
13	Am80Md20[15]	1,74±0,45	80,73	98,18±0,72	0,728±0,009	43,74±0,009	68,65±0,68	21,07±0,35	3,42±0,30	83
14	Am80Md20[35]	0,59±0,49	81,34	99,68±0,25	0,340±0,006	45,42±0,007	68,24±0,21	22,98±0,43	3,76±0,08	84
15	Am50Md50[15]	1,70±0,32	62,67	97,70±0,98	0,729±0,014	44,35±0,014	62,78±0,13	29,00±0,12	3,55±0,10	85
16	Am50Md50[35]	0,39±0,11	51,42	99,48±1,52	0,341±0,002	45,90±0,002	70,00±0,75	23,01±0,74	6,21±0,22	85

Médias ± desvio padrão (n=3)

Tabela 5.2 (Continuação). Planejamento experimental dos ensaios de secagem em *spray dryer*

Ensaio	Amostra	Umidade (% b.s.)	Rendimento (%)	Solubilidade (%)	Betalaínas totais (mg/g)	Retenção betalaínas (%)	<i>L</i>	<i>C</i>	<i>h</i>	Temperatura de saída (°C)
17	Am65Md35[25]	1,98±0,11	18,19	94,17±1,87	0,413±0,007	40,27±0,007	68,01±0,05	23,00±0,07	4,59±0,04	80
18	Am65Md35[25]	0,16±2,80	18,97	97,16±2,30	0,474±0,002	45,91±0,002	71,42±0,54	22,25±0,45	5,36±0,81	81
19	Am65Md35[25]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	Am65Md35[25]	1,31±0,25	68,47	99,54±0,99	0,468±0,007	45,31±0,007	70,49±0,58	20,73±0,69	4,80±0,23	83
21	Am95Md05[25]	2,19±0,08	14,22	97,39±1,63	0,472±0,004	45,39±0,004	59,43±0,40	27,82±0,40	5,87±0,15	84
22	Am35Md65[25]	1,58±0,20	9,32	97,77±1,10	0,455±0,003	44,48±0,003	66,55±0,62	26,04±0,64	6,75±0,14	83
23	Am65Md35[05]	2,09±0,28	37,28	95,87±1,58	1,785±0,014	42,53±0,014	56,58±0,26	31,51±0,37	6,67±0,08	82
24	Am65Md35[45]	2,91±0,06	17,06	97,19±0,86	0,247±0,002	42,26±0,002	67,79±0,60	22,12±0,25	4,08±0,13	84
25*	Am65Md35[25]	1,88±0,13	16,39	98,51±1,05	0,467±0,007	45,27±0,007	63,60±0,55	25,87±0,49	6,68±0,19	80
26*	Am65Md35[25]	1,56±0,23	18,82	98,83±0,36	0,461±0,009	44,77±0,010	65,76±0,78	24,89±0,88	6,18±0,19	80

Médias ± desvio padrão (n=3)

* Pontos centrais

5.2.1. Teor de umidade

Os resultados da análise estatística dos dados experimentais de umidade obtidos na secagem do extrato de beterraba são apresentados na Tabela 5.3. Em negrito foram destacados os efeitos significativos dos fatores lineares, quadráticos e das interações, a 95% de confiança ($p \leq 0,05$).

Tabela 5.3. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para umidade.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Padrão	t (10)	Significância Estatística (p)
Temperatura do ar (L)	-1,04218	0,310936	-3,35175	0,007344
Temperatura do ar (Q)	-0,32079	0,313750	-1,02245	0,330665
Vazão de ar (L)	-0,36123	0,616193	-0,58622	0,570722
Vazão de ar (Q)	-0,34380	0,843758	-0,40746	0,692257
Am:Md (L)	-0,58424	0,310936	-1,87895	0,089678
Am:Md (Q)	0,08567	0,313750	0,27305	0,790371
Concentração (L)	-0,43151	0,310936	-1,38779	0,195344
Concentração (Q)	0,39433	0,313750	1,25681	0,237384
Temperatura x Velocidade	-0,28092	0,487144	-0,57667	0,576910
Temperatura x Am:Md	0,40762	0,324762	1,25512	0,237972
Temperatura x Concentração	0,18698	0,324762	0,57575	0,577509
Velocidade x Am:Md	-0,29263	0,487144	-0,60071	0,561403
Velocidade x Concentração	-0,48459	0,487144	-0,99475	0,343317
Am:Md x Concentração	0,20308	0,324762	0,62531	0,545774

Os valores de umidade variaram entre 0,16 e 2,91%. Caliskan e Dirim (2013) encontraram valores de umidade semelhantes ao deste trabalho, não ultrapassando 2,94%, na secagem de extrato de sumagre por *spray dryer* utilizando maltodextrina como agente carreador.

A temperatura do ar foi o único fator que influenciou a umidade final do produto (Tabela 5.3). A temperatura apresentou um efeito negativo, ou seja, maiores temperaturas levaram à produção de pós com umidades menores. A proporção Am:Md não foi significativa a 95% de confiança, porém, essa variável apresentou um valor de p igual a 0,089678, o que indica que é estatisticamente significativa em um limite de confiança de 91,03%. Este limite pode ser

considerado confiável, já que podem ocorrer erros relacionados à análise de umidade, principalmente em se tratando de um produto com alta higroscopicidade. Portanto, essa variável não foi ignorada na análise estatística.

Com a eliminação dos fatores não-significativos, foram obtidas a significância da regressão e da falta de ajuste em relação a 95% de confiança ($p \leq 0,05$), através do teste F, na análise de variância (ANOVA). A Tabela 5.4 apresenta os valores de F calculado e tabelado.

Tabela 5.4. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para umidade.

	SQ	GL	MQ	F_{calculado}	F_{tabelado}
Regressão	6,82	2	3,41	8,69	3,44
Resíduo	8,64	22	0,39		
Falta de ajuste	8,59	21	0,41	7,70	248,27
Erro puro	0,05	1	0,05		
Total	15,46	24			

*Valores tabelados de F a $p \leq 0,05$.

SQ = soma quadrática, GL = grau de liberdade, MQ = média quadrática

O coeficiente de determinação R^2 para o modelo ajustado foi de 0,4410 e o modelo apresentou regressão significativa ao nível de 95% de confiança ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$) e falta de ajuste não significativa no mesmo nível de confiança ($F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$). Porém o modelo para a umidade no processo de secagem do extrato de beterraba em *spray dryer* não foi considerado preditivo pelo baixo valor de R^2 obtido.

Os menores valores de umidade foram encontrados para as maiores temperaturas de secagem, confirmando que a temperatura exerce um efeito negativo sobre essa resposta analisada. Fazaeli et al. (2012) estudaram os efeitos das condições de secagem por *spray dryer* nas propriedades físicas de suco de amora negra em pó e também constataram esse efeito da temperatura do ar de secagem sobre o teor umidade das cápsulas usando maltodextrina e goma arábica como material de parede. Segundo esses autores, isso acontece porque uma temperatura de entrada mais elevada contribui para o aumento da taxa de transferência de calor para a partícula, proporcionando maior força motriz para que ocorra a evaporação

de umidade das gotas. Consequentemente, pós com teor de umidade reduzida são formados. Também foi observado que a variação da proporção Am:Md influencia no teor de umidade, ou seja, o aumento da concentração de maltodextrina leva a uma redução significativa do teor de umidade, resultados semelhantes aos dos estudos de Tuyen, Nguyen e Roach (2010) no estudo das propriedades de suco de melão vermelho asiático em pó e de Fazaeli et al. (2012) para o suco em pó de amora negra.

5.2.2. Rendimento

Os resultados da análise estatística dos dados experimentais para rendimento obtidos na secagem do extrato de beterraba são apresentados na Tabela 5.5. Em negrito foram destacados os efeitos significativos dos fatores lineares, quadráticos e das interações a 95% de confiança ($p \leq 0,05$).

Os valores obtidos para rendimento variaram de 2,96 até 81,34%. Esses resultados estão em concordância com os obtidos por Fazaeli et al. (2012) no estudo dos efeitos das condições de secagem por *spray dryer* nas propriedades físicas de suco de amora negra em pó, com maior rendimento de 82,0%.

A temperatura e a vazão de ar foram os fatores que mais influenciaram no rendimento do processo (Tabela 5.5). Esses fatores foram estatisticamente significativos sobre o rendimento do processo em um nível de 95% de confiança. Além disso, apresentaram um efeito positivo, ou seja, maiores temperaturas e velocidades do ar de secagem levaram à obtenção de maiores valores para rendimento. A vazão de ar quadrática e a interação temperatura x velocidade apresentaram valores de p iguais a 0,056363 e 0,058199, respectivamente, por isso não foram descartadas na predição do modelo, na análise estatística.

Tabela 5.5. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para rendimento.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Padrão	t (10)	Significância Estatística (p)
Temperatura do ar (L)	26,8319	7,36806	3,64165	0,004524
Temperatura do ar (Q)	2,9537	7,43474	0,39729	0,699503
Vazão de ar (L)	62,3448	14,60154	4,26974	0,001638
Vazão de ar (Q)	43,1337	19,99398	2,15733	0,056363
Am:Md (L)	-0,7921	7,36806	-0,10750	0,916520
Am:Md (Q)	-0,4513	7,43474	-0,06071	0,952788
Concentração (L)	-7,6375	7,36806	-1,03657	0,324353
Concentração (Q)	7,2491	7,43474	0,97502	0,352544
Temperatura x Velocidade	24,6838	11,54353	2,13833	0,058199
Temperatura x Am:Md	-10,7058	7,69569	-1,39115	0,194355
Temperatura x Concentração	-3,2500	7,69569	-0,42231	0,681734
Velocidade x Am:Md	-14,5148	11,54353	-1,25739	0,237182
Velocidade x Concentração	2,0608	11,54353	0,17853	0,861873
Am:Md x Concentração	4,2065	7,69569	0,54661	0,596632

Com a eliminação dos fatores não-significativos, foram obtidas a significância da regressão e da falta de ajuste em relação a 95% de confiança ($p \leq 0,05$), através do teste F, na análise de variância (ANOVA). A Tabela 5.6 apresenta os valores de F calculado e tabelado.

Tabela 5.6. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para rendimento.

	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado}
Regressão	7997,70	4	1999,43	9,65	2,87
Resíduo	4145,20	20	207,26		
Falta de ajuste	4142,26	19	218,01	73,96	247,58
Erro puro	2,95	1	2,94		
Total	12142,91	24			

*Valores tabelados de F a $p \leq 0,05$.

SQ = soma quadrática, GL = grau de liberdade, MQ = média quadrática

O coeficiente de determinação R^2 para o modelo ajustado foi de 0,6586 e o modelo apresentou regressão significativa ao nível de 95% de confiança (F calculado $>$ F tabelado) e falta de ajuste não significativa no mesmo nível de confiança (F calculado $<$ F tabelado). Porém o modelo para o rendimento no

processo de secagem do extrato de beterraba em *spray dryer* não foi considerado preditivo pelo baixo valor de R^2 obtido.

Os maiores valores de rendimento foram encontrados para as maiores temperaturas e velocidades de secagem, confirmando o efeito positivo sobre essa resposta analisada. Goula, Adamopoulos e Kazakis (2004) estudaram o efeito destas variáveis sobre as características de tomate em pó obtido por *spray dryer* e concluíram que o rendimento da secagem aumentou com o aumento da temperatura e da vazão de ar, assim como observado neste trabalho.

5.2.3. Solubilidade

Os resultados da análise estatística dos dados experimentais para solubilidade dos pós obtidos na secagem do extrato de beterraba são apresentados na Tabela 5.7. Em negrito foram destacados os efeitos significativos dos fatores lineares, quadráticos e das interações a 95% de confiança ($p \leq 0,05$).

Os valores obtidos para solubilidade estão acima de 90% e estão de acordo com a literatura. Zuanon, Malacrida e Telis (2013) obtiveram valores de solubilidade acima de 85% na microencapsulação de oleoresina de cúrcuma. Mishra, Mishra e Mahanta (2014) relatam valores de solubilidade acima de 90% para suco de sarandi obtido por *spray dryer* em diferentes concentrações de maltodextrina.

A temperatura linear e quadrática, a vazão de ar, a concentração total de agentes carreadores linear e quadrática e a interação velocidade x Am:Md foram os fatores que mais influenciaram na solubilidade das cápsulas (Tabela 5.7). Esses fatores foram estatisticamente significativos sobre a solubilidade em um nível de 95% de confiança. Os efeitos de temperatura e concentração linear se apresentaram com efeitos positivos, enquanto essas variáveis quadráticas se apresentaram com efeito negativo. A vazão de ar apresentou um efeito positivo, assim, quanto maior a vazão de ar maior a solubilidade. A interação velocidade x concentração apresentou um efeito negativo. A relação de proporção Am:Md apresentou valor de

p de 0,056986, por isso não foi descartada na predição do modelo, na análise estatística.

Tabela 5.7. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para solubilidade.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Padrão	t (10)	Significância Estatística (p)
Temperatura do ar (L)	1,71743	0,249342	6,8879	0,000043
Temperatura do ar (Q)	-1,50009	0,251599	-5,9622	0,000139
Vazão de ar (L)	2,09067	0,494130	4,2310	0,001741
Vazão de ar (Q)	-1,15506	0,676615	-1,7071	0,118605
Am:Md (L)	0,15924	0,249342	0,6386	0,537405
Am:Md (Q)	-0,54114	0,251599	-2,1508	0,056986
Concentração (L)	1,03683	0,249342	4,1583	0,001954
Concentração (Q)	-1,06641	0,251599	-4,2385	0,001720
Temperatura x Velocidade	0,40633	0,390644	1,0402	0,322758
Temperatura x Am:Md	0,02738	0,260429	0,1051	0,918345
Temperatura x Concentração	0,14156	0,260429	0,5436	0,598637
Velocidade x Am:Md	-1,56543	0,390644	-4,0073	0,002489
Velocidade x Concentração	0,17643	0,390644	0,4516	0,661159
Am:Md x Concentração	-0,27622	0,260429	-1,0606	0,313801

Com a eliminação dos fatores não-significativos, foram obtidas a significância da regressão e da falta de ajuste em relação a 95% de confiança ($p \leq 0,05$), através do teste F, na análise de variância (ANOVA). A Tabela 5.8 apresenta os valores de F calculado e tabelado.

Tabela 5.8. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para solubilidade.

	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado}
Regressão	58,54	7	8,36	32,67	2,61
Resíduo	4,35	17	0,25		
Falta de ajuste	4,30	16	0,27	5,17	246,32
Erro puro	0,05	1	0,05		
Total	62,89	24			

*Valores tabelados de F a $p \leq 0,05$.

SQ = soma quadrática, GL = grau de liberdade, MQ = média quadrática

O modelo codificado proposto para representar a solubilidade dos pós obtido no processo de secagem do extrato de betalaínas está descrito na Equação (5.1).

$$\text{Solubilidade} = 98,73 + 1,58T - 1,37T^2 + 2,67V + 0,41P + 0,98Q - 0,94Q^2 - + 1,70VP \quad (5.1)$$

Onde: T = Temperatura do ar de secagem (°C)

V = Vazão do ar de secagem (L/h)

P = Proporção Am:Md

Q = Concentração total de agentes carreadores (g/100 g)

O coeficiente de determinação R^2 para o modelo ajustado foi de 0,9308. Isso indica que o modelo explicou 93,08% da variação dos dados observados.

O modelo apresentou regressão significativa ao nível de 95% de confiança (F calculado > F tabelado) e falta de ajuste não significativa no mesmo nível de confiança (F calculado < F tabelado). Portanto, o modelo ajustado para solubilidade no processo de secagem do extrato de beterraba em *spray dryer* foi considerado preditivo.

A Figura 5.2 apresenta as superfícies de resposta geradas pelo modelo proposto, considerando os pontos médios das variáveis estudadas no processo. A figura evidencia que os maiores valores de solubilidade foram encontrados para temperaturas e concentrações mais altas, prevalecendo o efeito positivo dessas variáveis. O mesmo acontece para a variável vazão de ar.

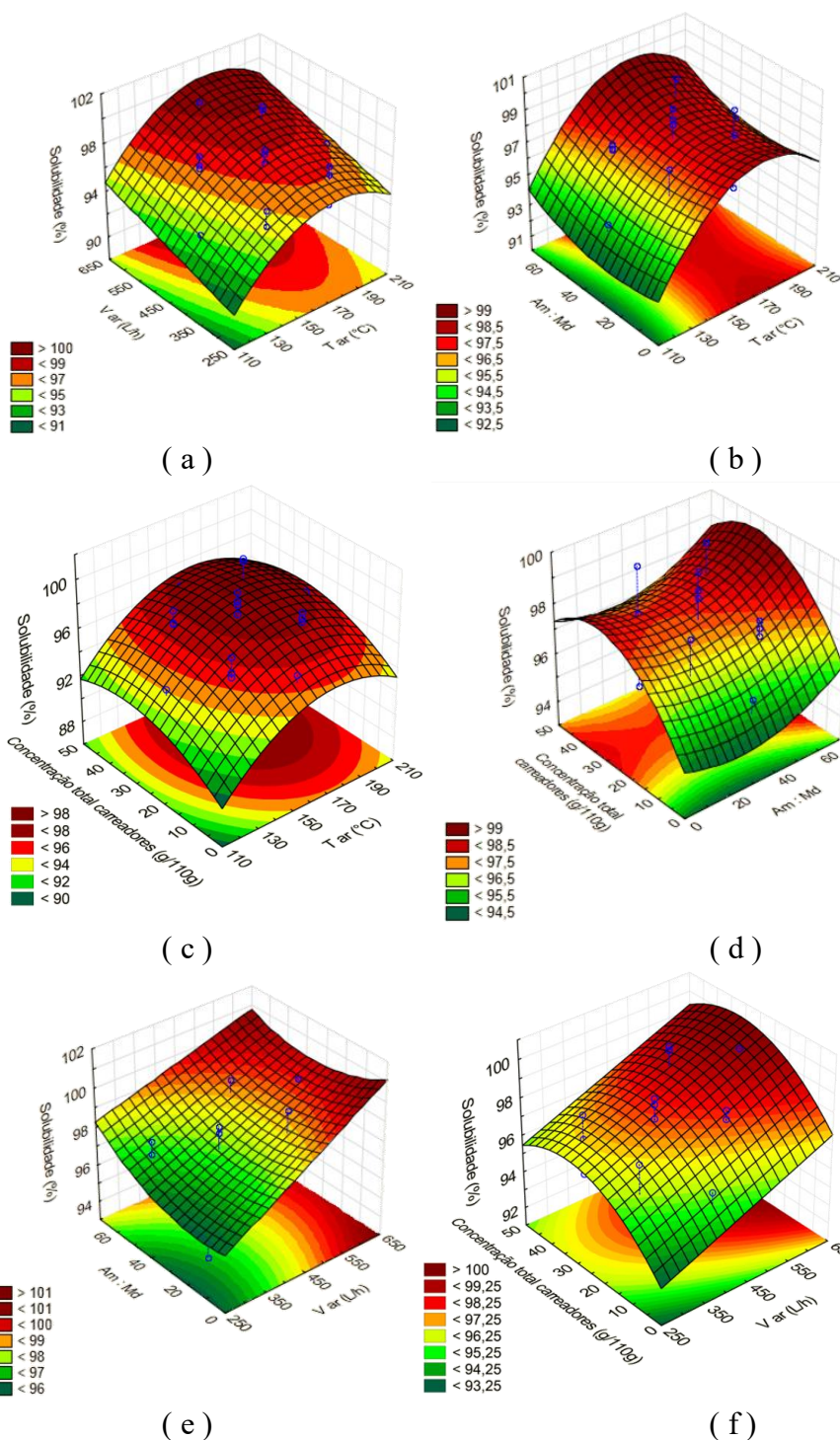


Figura 5.2. Superfície de resposta para solubilidade, relacionando: (a) Temperatura do ar de secagem $\times$ Vazão do ar de secagem; (b) Temperatura do ar de secagem $\times$ Am:Md; (c) Temperatura do ar de secagem $\times$ Concentração total de carreadores; (d) Am:Md $\times$ Concentração total de carreadores; (e) Vazão do ar de secagem $\times$ Am:Md; (f) Vazão do ar de secagem $\times$ Concentração total de carreadores.

5.2.4. Retenção das betalaínas

Os resultados da análise estatística dos dados experimentais para retenção de betalaínas nas microcápsulas obtidas por *spray dryer* são apresentados na Tabela 5.9. Em negrito foram destacados os efeitos significativos dos fatores lineares, quadráticos e das interações, a 95% de confiança ($p \leq 0,05$).

Tabela 5.9. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para retenção.

Fatores	Efeito Estimado	Erro Padrão	t (10)	Significância Estatística (p)
Temperatura do ar (L)	1,84301	0,437770	4,20998	0,001800
Temperatura do ar (Q)	-0,95395	0,441732	-2,15955	0,056152
Vazão de ar (L)	0,93595	0,867545	1,07884	0,305991
Vazão de ar (Q)	-0,66005	1,187935	-0,55563	0,590677
Am:Md (L)	0,11512	0,437770	0,26297	0,797915
Am:Md (Q)	-0,03273	0,441732	-0,07411	0,942388
Concentração (L)	1,22576	0,437770	2,80000	0,018795
Concentração (Q)	-1,30215	0,441732	-2,94782	0,014589
Temperatura x Velocidade	-0,38103	0,685854	-0,55555	0,590730
Temperatura x Am:Md	0,49183	0,457236	1,07565	0,307348
Temperatura x Concentração	-1,49444	0,457236	-3,26841	0,008453
Velocidade x Am:Md	1,01551	0,685854	1,48066	0,169503
Velocidade x Concentração	2,27451	0,685854	3,31632	0,007796
Am:Md x Concentração	0,26349	0,457236	0,57627	0,577173

A retenção de betalaínas variou entre 40 e 46% nas microcápsulas. Apesar de não parecer uma concentração expressiva, esses valores representam uma concentração de betalaínas entre 0,247 e 1,785 mg/g de sólido seco, as quais são consideradas elevadas, quando comparadas a outros estudos que relatam concentrações de 0,0168 e 0,0152 mg/g de betalaínas encapsuladas com maltodextrina (MOßHAMMER et al., 2006) e 0,120 mg/g de betalaínas encapsuladas com goma arábica em *spray dryer* (PITALUA et al., 2010). Kshirsagar et al. (2009) encapsularam oleoresina de cúrcuma com goma arábica e maltodextrina por *spray dryer* e tiveram uma retenção de 48,0% utilizando maltodextrina, resultados condizentes com os deste trabalho.

A temperatura do ar, concentração linear e a interação velocidade x concentração apresentaram um efeito positivo, ou seja, quanto maiores foram os seus valores, maior foi a retenção de betalaínas nas cápsulas produzidas. Janiszewska (2014) observou um aumento da fração violeta das betalaínas em microcápsulas de extrato de beterraba em matrizes de goma arábica e maltodextrina com o aumento da concentração de carreador.

A concentração quadrática e a interação temperatura x concentração tiveram um efeito negativo sobre a retenção de betalaínas, ou seja, quanto maior seus valores, menor a retenção do pigmento nas cápsulas.

A temperatura do ar quadrática apresentou valor de p de 0,056152, por isso não foi descartada na predição do modelo, na análise estatística.

Com a eliminação dos fatores não-significativos, foram obtidas a significância da regressão e da falta de ajuste em relação a 95% de confiança ($p \leq 0,05$), através do teste F, na análise de variância (ANOVA). A Tabela 5.10 apresenta os valores de F calculado e tabelado.

Tabela 5.10. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para retenção.

	SQ	GL	MQ	F_{calculado}	F_{tabelado}
Regressão	55,29	6	9,21	14,36	2,66
Resíduo	15,67	18	0,87		
Falta de ajuste	15,54	17	0,91	5,60	246,74
Erro puro	0,13	1	0,13		
Total	70,96	24			

*Valores tabelados de F a $p \leq 0,05$.

SQ = soma quadrática, GL = grau de liberdade, MQ = média quadrática

O modelo codificado proposto para representar a retenção de betalaínas nas microcápsulas obtidas por *spray dryer* está descrito na Equação (5.2).

$$\text{Retenção} = 44,96 + 1,97 T - 0,99 T^2 + 1,22 Q - 1,33 Q^2 - 1,49 T Q + 2,27 V Q \quad (5.2)$$

O coeficiente de determinação R^2 para o modelo ajustado foi de 0,7792. Isso indica que o modelo explicou 77,92% da variação dos dados observados.

O modelo apresentou regressão significativa ao nível de 95% de confiança (F calculado $>$ F tabelado) e falta de ajuste não significativa no mesmo nível de confiança (F calculado $<$ F tabelado). Portanto, o modelo ajustado para retenção de betalaínas das microcápsulas obtidas por *spray dryer* foi considerado preditivo.

A Figura 5.3 apresenta as superfícies de resposta geradas pelo modelo proposto, considerando os pontos médios das variáveis estudadas no processo. Pode-se constatar que os valores intermediários de concentração total de agentes carreadores foram os que resultaram em maior retenção de betalaínas.

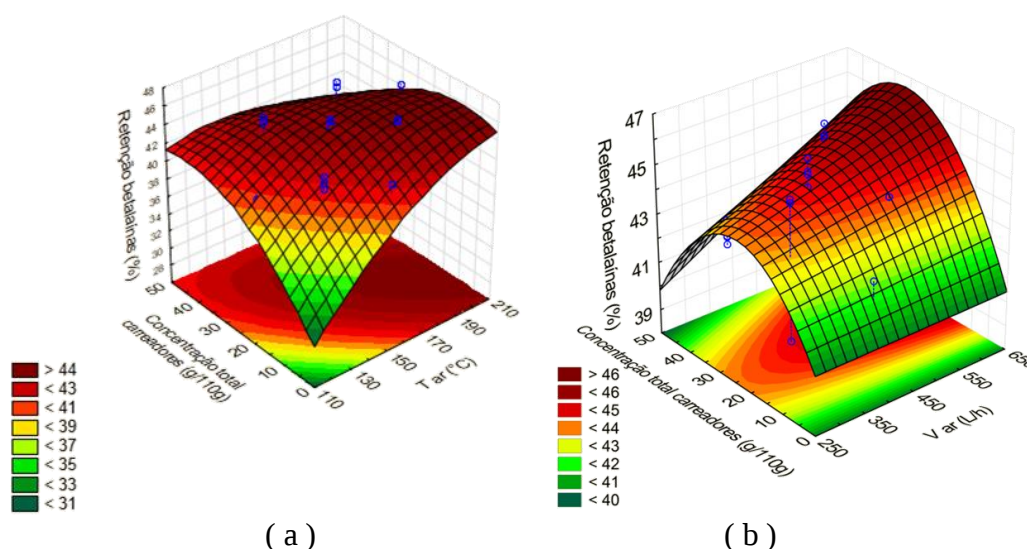


Figura 5.3. Superfícies de resposta para retenção relacionando: (a) temperatura do ar $\times$ concentração, (b) vazão de ar $\times$ concentração total de carreadores.

5.2.5. Parâmetro C^* das medidas de cor

Os resultados da análise estatística dos dados experimentais para o parâmetro C^* das medidas de cor das microcápsulas de betalaínas obtidas por *spray dryer* são apresentados na Tabela 5.11. Em negrito foram destacados os efeitos significativos dos fatores lineares, quadráticos e das interações, a 95% de confiança ($p \leq 0,05$).

De acordo com a Tabela 5.11, o único fator que apresentou influência significativa sobre o parâmetro C^* foi a proporção AM:Md. No entanto, considerando-se um valor de p igual a 0,15 (ou seja, um intervalo de confiança de

85%), a concentração total de carreadores quadrática, também foi considerado significativo. Sendo assim, este fator não foi descartado na análise estatística, sendo utilizado para a predição do modelo.

A concentração e a proporção Am:Md causaram um efeito negativo no valores de C^* , ou seja, quanto maior a concentração e a proporção Am:Md, menor o valor C^* obtido. Os valores de C^* neste trabalho variaram entre 17,49 e 31,51. Os valores de C^* representam a intensidade cromática e quanto maior o seu valor, mais intensa a cor do produto. Vergara et al. (2014) estudaram microcápsulas de betalaínas de polpa de figo da índia (*Opuntia ficus-indica*) usando amido modificado como agente carreador e encontraram valores de C^* de 18,2 e 18,7 para o extrato e para a polpa, respectivamente.

Tabela 5.11. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para C^* .

Fatores	Efeito Estimado	Erro Padrão	t (10)	Significância Estatística (p)
Temperatura do ar (L)	-1,25889	1,609537	-0,78214	0,452252
Temperatura do ar (Q)	-0,49009	1,624104	-0,30176	0,769017
Vazão de ar (L)	-1,66606	3,189676	-0,52233	0,612815
Vazão de ar (Q)	-1,03703	4,367644	-0,23743	0,817113
Am:Md (L)	0,10163	1,609537	0,06314	0,950897
Am:Md (Q)	-3,78197	1,624104	-2,32865	0,042147
Concentração (L)	0,43271	1,609537	0,26884	0,793518
Concentração (Q)	-2,78040	1,624104	-1,71196	0,117685
Temperatura x Velocidade	2,63187	2,521661	1,04371	0,321195
Temperatura x Am:Md	1,99521	1,681107	1,18684	0,262719
Temperatura x Concentração	-2,48917	1,681107	-1,48067	0,169499
Velocidade x Am:Md	-1,08406	2,521661	-0,42990	0,676385
Velocidade x Concentração	-1,68438	2,521661	-0,66796	0,519276
Am:Md x Concentração	0,06688	1,681107	0,03978	0,969051

Com a eliminação dos fatores não-significativos, foram obtidas a significância da regressão e da falta de ajuste em relação a 85% de confiança ($p \leq 0,15$), pelo teste F, na análise de variância (ANOVA). A Tabela 5.12 apresenta os valores de F calculado e tabelado.

Tabela 5.12. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para C*.

	SQ	GL	MQ	F_{calculado}	F_{tabelado}
Regressão	81,29	2	40,64	4,23	3,44
Resíduo	211,48	22	9,61		
Falta de ajuste	182,05	21	8,67	0,29	248,27
Erro puro	29,43	1	29,43		
Total	292,77	24			

*Valores tabelados de F a $p \leq ,15$.

SQ = soma quadrática, GL = grau de liberdade, MQ = média quadrática

O coeficiente de determinação R^2 para o modelo ajustado foi de 0,2776 e o modelo apresentou regressão significativa ao nível de 95% de confiança ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$) e falta de ajuste não significativa no mesmo nível de confiança ($F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$). Porém, o modelo ajustado para C^* não foi considerado preditivo, pelo baixo valor de R^2 encontrado.

5.2.6. Parâmetro L^* das medidas de cor

Os resultados da análise estatística dos dados experimentais para o parâmetro L^* das medidas de cor das microcápsulas de betalaínas obtidas por *spray dryer* são apresentados na Tabela 5.13.

De acordo com a Tabela 5.13, nenhum fator apresentou influência significativa sobre a o parâmetro L^* . No entanto, considerando-se um valor de p igual a 0,15 (ou seja, um intervalo de confiança de 85%), a proporção Am:Md quadrática e a concentração total de carreadores quadrática foram consideradas significativas. Sendo assim, estes fatores foram considerados na análise estatística, sendo utilizados para a predição do modelo.

A concentração e a proporção Am:Md causaram um efeito positivo no valores de L^* , ou seja, quanto maior a concentração e a proporção Am:Md, maior o valor L^* obtido. Os valores de L^* neste trabalho variaram entre 58,99 e 76,34. Vergara et al. (2014) estudaram microcápsulas de betalaínas de polpa de figo da índia (*Opuntia ficus-indica*) usando amido modificado como agente carreador e encontraram valores de L^* de 68,1 e 69,9 para o extrato e para a polpa, respectivamente. O efeito positivo da concentração de carreadores também foi

observado por Caliskan e Dirim (2013) na secagem de extrato de sumagre por *spray dryer* utilizando maltodextrina como agente carreador, com valores de L^* variando entre 59,15 e 75,43, semelhantes ao deste trabalho.

Tabela 5.13. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística, para cada fator no modelo codificado para L^* .

Fatores	Efeito Estimado	Erro Padrão	t (10)	Significância Estatística (p)
Temperatura do ar (L)	1,56851	2,225855	0,70468	0,497093
Temperatura do ar (Q)	0,12356	2,245998	0,05501	0,957212
Vazão de ar (L)	2,65438	4,411053	0,60176	0,560731
Vazão de ar (Q)	0,80359	6,040084	0,13304	0,896799
Am:Md (L)	1,11924	2,225855	0,50284	0,625967
Am:Md (Q)	4,58575	2,245998	2,04174	0,068448
Concentração (L)	0,60892	2,225855	-0,27356	0,789986
Concentração (Q)	3,91543	2,245998	1,74329	0,111888
Temperatura x Velocidade	-4,69788	3,487244	-1,34716	0,207660
Temperatura x Am:Md	-1,57120	2,324829	-0,67584	0,514470
Temperatura x Concentração	3,59026	2,324829	1,54431	0,153546
Velocidade x Am:Md	2,68618	3,487244	0,77029	0,458941
Velocidade x Concentração	2,18524	3,487244	0,62664	0,544935
Am:Md x Concentração	0,36630	2,324829	0,15756	0,877940

Quando se compara as amostras obtidas nos ensaios de secagem, pode-se observar que o aumento na concentração total de carreadores e o aumento da maltodextrina produz pós com maiores valores de L^* . Isso pode ser explicado pelo fato de os carreadores serem brancos e, assim, produzirem amostras mais claras (SOUZA et al., 2015).

Com a eliminação dos fatores não-significativos, foram obtidas a significância da regressão e da falta de ajuste em relação a 85% de confiança ($p \leq 0,15$), através do teste F, na análise de variância (ANOVA). A Tabela 5.14 apresenta os valores de F calculado e tabelado.

Tabela 5.14. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para L^* .

	SQ	GL	MQ	F_{calculado}	F_{tabelado}
Regressão	144,22	2	72,11	3,78	3,44
Resíduo	419,95	22	19,09		
Falta de ajuste	379,18	21	18,06	0,44	248,28
Erro puro	40,77	1	40,77		
Total	564,17	24			

*Valores tabelados de F a $p \leq 0,15$.

SQ = soma quadrática, GL = grau de liberdade, MQ = média quadrática

O coeficiente de determinação R^2 para o modelo ajustado foi de 0,2556 e o modelo apresentou regressão significativa ao nível de 95% de confiança ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$) e falta de ajuste não significativa no mesmo nível de confiança ($F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$). Porém o modelo para o L^* não foi considerado preditivo, pelo baixo valor de R^2 obtido.

Os maiores valores de L^* foram obtidos para os altos valores de Am:Md e concentração total de carreadores, confirmando o efeito positivo dessas variáveis para L^* .

5.2.7. Parâmetro h das medidas de cor

O ângulo de tonalidade cromática h não apresentou nenhum fator significativo com relação às cápsulas de betalaínas obtidas por *spray dryer*, ou seja, nenhuma variável do processo interferiu nos resultados para essa resposta. Os valores variaram de 2,28 a 8,40 para as amostras.

5.3. Seleção das melhores amostras

Levando-se em conta os resultados do planejamento experimental e os valores das respostas estudadas para cada amostra, foi selecionado um grupo de quatro melhores amostras: Am80Md20[15] (composta por 15 g/100 g de agentes carreadores, dos quais 80% é amido modificado 20% é maltodextrina), Am80Md20[35] (composta por 35 g/100g de agentes carreadores, dos quais 80% é

amido modificado e 20% é maltodextrina), Am50Md50[15] (composta por 15 g/100g de agentes carreadores, dos quais 50% é amido modificado e 50% é maltodextrina), Am50Md50[35] (composta por 35 g/100g de agentes carreadores, dos quais 50% é amido modificado e 50% é maltodextrina), apresentadas na Figura 5.4.

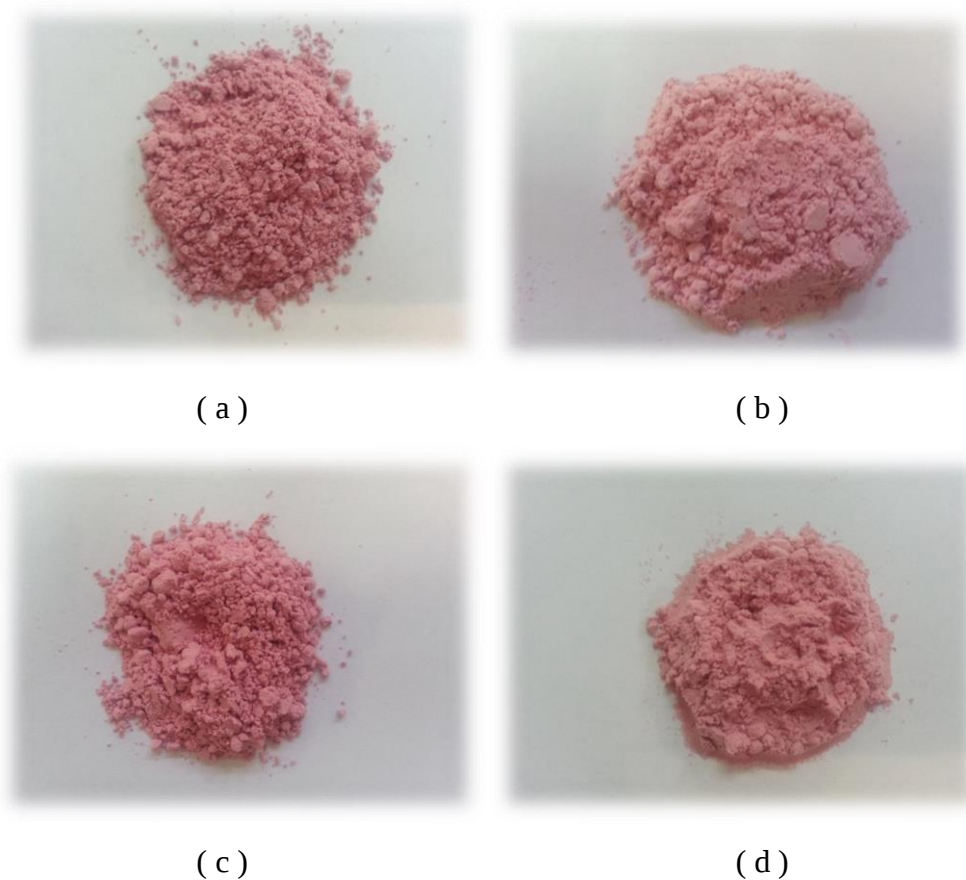


Figura 5.4. Microcápsulas de betalaínas. Amostras (a) Am80Md20[15], (b) Am80Md20[35], (c) Am50Md50[15], (d) Am50Md50[35].

Essas quatro amostras foram produzidas sob as mesmas condições de secagem (180 °C, 500 L/h, 5 mL/min) e apresentaram uma combinação de bons resultados de umidade, rendimento, solubilidade, retenção de betalaínas e dos parâmetros de cor L^* , C^* e h e seguiram para análises de morfologia, distribuição e tamanho de partícula, isotermas de sorção, testes de compressão para análise de pegajosidade, temperatura de transição vítrea e testes de estabilidade a luz a 25 °C.

5.4. Morfologia das microcápsulas

As Figuras 5.5 e 5.6 apresentam a morfologia das microcápsulas de belataínas para as amostras Am80Md20[15], Am80Md20[35], Am50Md50[15] e Am50Md50[35].

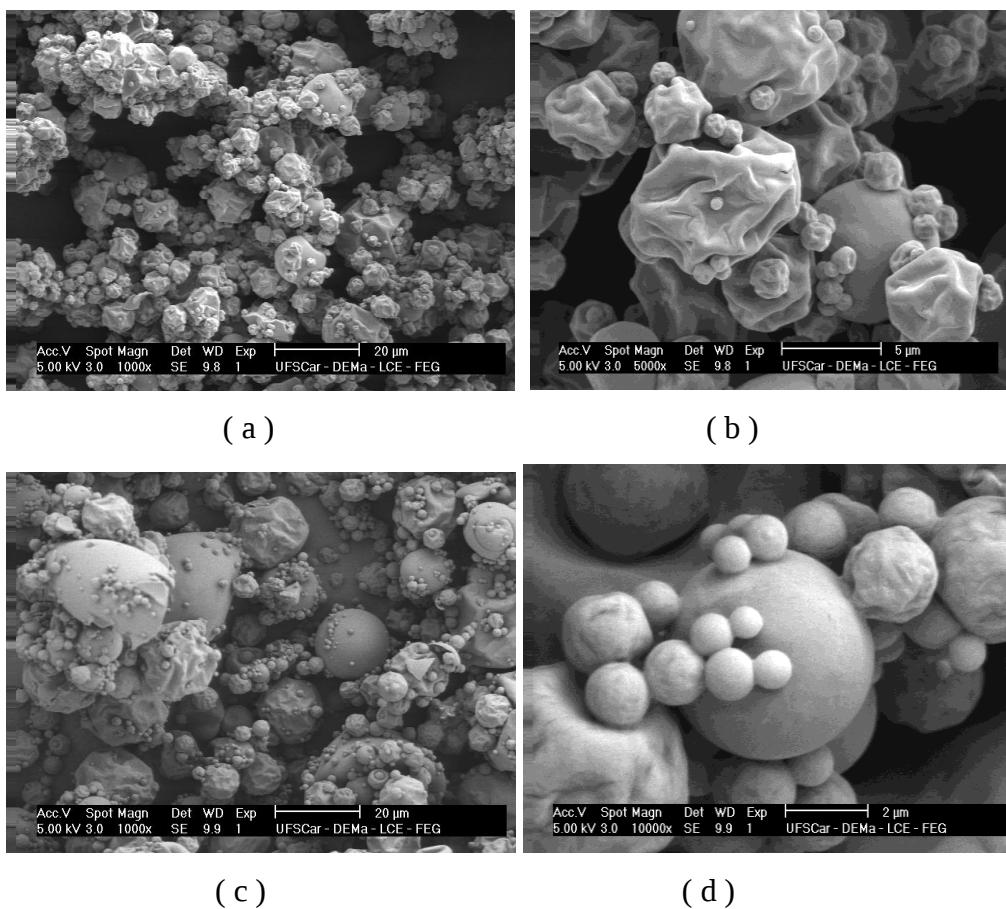


Figura 5.5. MEV das partículas referentes às amostras Am80Md20[15] (a) e (b) e Am80Md20[35] (c) e (d).

De acordo com as Figuras 5.5 e 5.6, a grande maioria das partículas se apresentaram esféricas, o que é característico dos processos de secagem por *spray dryer*, com as paredes enrugadas com formação de saliências. As amostras com maior concentração total de carreadores resultaram em partículas com paredes mais lisas. Silva et al. (2013) avaliaram a morfologia de microcápsulas de extrato de

casca de jabuticaba em matrizes de maltodextrina, goma arábica e amido modificado obtidas por *spray dryer* e observaram que as partículas obtidas combinando Am:Md exibiram superfícies irregulares, com arestas e fissuras, assim como neste trabalho. Rocha, Fávaro-Trindade e Grosso (2012) também observaram estas características em microcápsulas de licopeno obtidas por *spray dryer*. A formação desses entalhes na superfície das partículas obtidas por secagem por pulverização é geralmente atribuída ao encolhimento da partícula devido à perda drástica de umidade seguido de arrefecimento (ROSENBERG; KOPELMAN; TALMON, 1985; TONON; BRABET; HUBINGER, 2009).

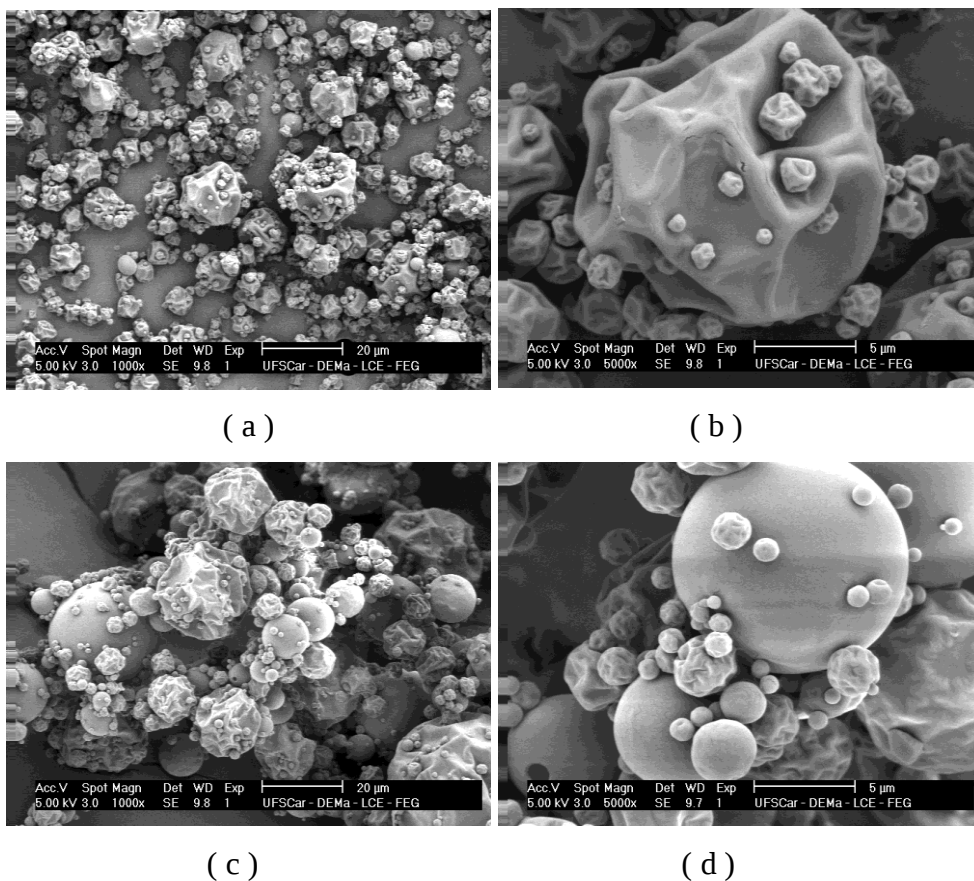


Figura 5.6. MEV das partículas referentes às amostras Am50Md50[15] (a) e (b) e Am50Md50[35] (c) e (d).

A aderência das partículas pequenas à superfície das partículas de maior dimensão também foi observada nas amostras estudadas. O mesmo comportamento

também foi observado por Cano-Chauca et al. (2005). No que diz respeito ao tamanho das partículas, as maiores concentrações de agentes carreadores resultaram nas maiores partículas (Figuras 5.5 (c) e (d) e 5.6 (c) e (d)). O tamanho médio da gota atomizada varia diretamente com a viscosidade do líquido, a uma velocidade de atomização constante. Quanto maior a viscosidade do líquido, maiores são as gotas formadas durante a atomização e, portanto, maiores as partículas de pó obtidas (MASTERS, 1979).

5.5.Distribuição e tamanho de partícula

A Tabela 5.15 apresenta o tamanho médio das partículas das amostras Am80Md20[15], Am80Md20[35], Am50Md50[15], Am50Md50[35], enquanto a Figura 5.7 corresponde às curvas obtidas para a distribuição do tamanho de partículas para essas mesmas amostras.

Tabela 5.15. Diâmetro médio das partículas das amostras Am80Md20[15], Am80Md20[35], Am50Md50[15], Am50Md50[35].

Amostra	Diâmetro médio das partículas (μm)
Am80Md20[15]	$10,74 \pm 0,10^c$
Am80Md20[35]	$22,26 \pm 0,24^a$
Am50Md50[15]	$6,78 \pm 0,08^d$
Am50Md50[35]	$19,28 \pm 0,27^b$

Médias $\pm$ desvio padrão (n=5)

As amostras apresentaram partículas com tamanho variando entre 6,78 e 22,6 μm de diâmetro. Fernandes, Borges e Botrel (2014) encontraram partículas que não ultrapassaram 13,5 μm de diâmetro na microencapsulação de óleo essencial de alecrim em matrizes de goma arábica, amido, maltodextrina e inulina. O processo de microencapsulação por *spray dryer* é caracterizado pela formação de partículas pequenas. De acordo com a literatura, o diâmetro dessas partículas depende do método de atomização utilizado, das propriedades do material, da

concentração e da viscosidade do material encapsulado e das condições de secagem (CAI; CORKE, 2000; JAFARI et al., 2008).

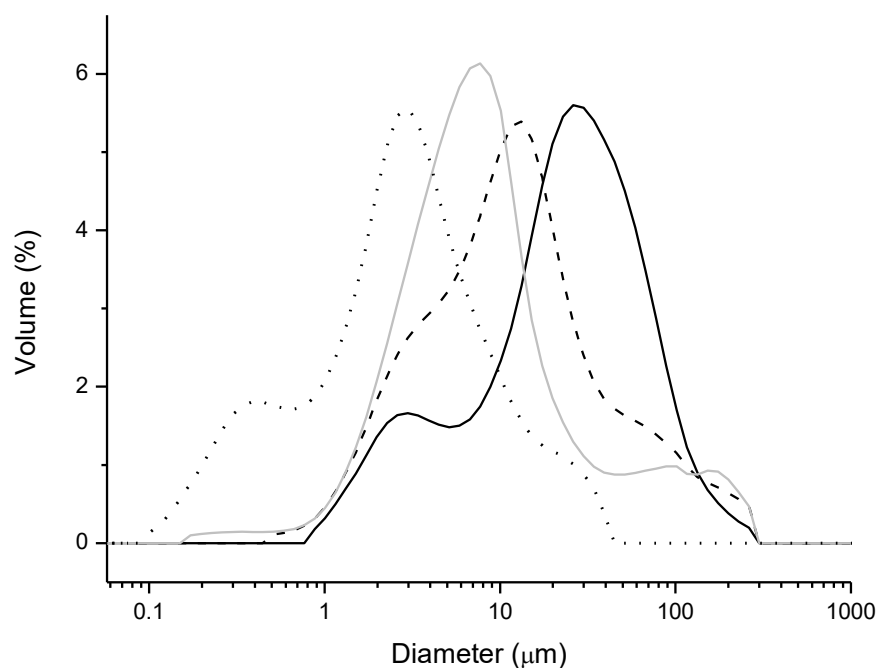


Figura 5.7. Distribuição do tamanho de partículas para as amostras Am80Md20[15] (----), Am80Md20[35] (—), Am50Md50[15] (—), Am50Md50[35] (.....).

Na Figura 5.7, pode-se observar uma distribuição bimodal das partículas, ou seja, aparecem dois picos distintos, cada um representando um tamanho predominante. Essa característica pode ser vantajosa em se tratando do armazenamento dos pós, já que as partículas menores podem preencher os espaços presentes entre as partículas maiores, fazendo com que determinado volume de cápsulas ocupe menor espaço (TONON, 2009). O tamanho das partículas secas em *spray dryer* é um fator importante, devido à sua forte influência sobre sua aparência, fluidez e dispensabilidade (REINECCIUS, 2004).

5.6. Isotermas de sorção

Os resultados experimentais da umidade de equilíbrio obtidos a 25°C, para as amostras Am80Md20[15], Am80Md20[35], Am50Md50[15], Am50Md50[35], armazenadas em 7 soluções salinas saturadas com diferentes atividades de água, estão mostrados na Tabela 5.16.

Tabela 5.16. Valores experimentais de umidade de equilíbrio a 25°C, para as amostras Am80Md20[15], Am80Md20[35], Am50Md50[15], Am50Md50[35].

Atividade de água (a_w)	Umidade de equilíbrio X_{eq} (g/g matéria seca)			
	Am80Md20[15]	Am80Md20[35]	Am50Md50[15]	Am50Md50[35]
0,112	0,0154 ± 0,0021	0,0092 ± 0,0023	0,0100 ± 0,0004	0,0114 ± 0,0011
0,225	0,0174 ± 0,0003	0,0172 ± 0,0005	0,0166 ± 0,0010	0,0176 ± 0,0017
0,32	0,0306 ± 0,0001	0,0309 ± 0,0014	0,0272 ± 0,0018	0,0297 ± 0,0010
0,432	0,0492 ± 0,0004	0,0499 ± 0,0008	0,0476 ± 0,0002	0,0511 ± 0,0004
0,529	0,0702 ± 0,0013	0,0743 ± 0,0026	0,0672 ± 0,0000	0,0695 ± 0,0006
0,645	0,1076 ± 0,0020	0,1159 ± 0,0070	0,1117 ± 0,0000	0,1081 ± 0,0025
0,755	0,1752 ± 0,0023	0,1822 ± 0,0040	0,1758 ± 0,0000	0,1697 ± 0,0026

Observa-se que, a temperatura constante, os valores das umidades de equilíbrio aumentam com o aumento da atividade de água, semelhante ao comportamento de pós de beterraba, cenoura e abóbora verificado por Costa, Medeiros e Mata (2003). Isso significa que as amostras tornam-se higroscópicas, em razão da dissolução da maltodextrina, como relatado por Gogtus, Maskan e Kaya (1998). Porém, ainda que as microcápsulas tenham mostrado higroscopicidade, o maior valor de umidade de equilíbrio observado foi de 0,1822 g/g de matéria seca, o qual é considerado um valor baixo, demonstrando que as microcápsulas são pouco higroscópicas.

Um baixo valor de umidade de equilíbrio é um fator importante para manter a baixa atividade de água dentro da microcápsula e impedir o crescimento

microbiológico, pois em regiões de atividade de água menor que 0,30 é atingida a zona de absorção primária, na qual as moléculas de água estão fortemente ligadas ao alimento, o que impede o crescimento de micro-organismos (CELESTINO, 2010). Labuza e Altunakar (2007) ainda discutem que na faixa de atividade de água de 0,20-0,30, as reações químicas que exigem presença de água terão início, e acima deste teor de umidade, a oxidação lipídica (se houver) será iniciada. Em uma faixa de 0,35-0,50 mudanças nas características físicas do produto podem ocorrer. A umidade crítica em termos de desenvolvimento microbiológico em produtos alimentícios é de 0,60.

Os modelos de BET e GAB foram ajustados aos dados de sorção experimentais para amostras Ms80Md20 [15], Ms80Md20 [35], Ms50Md50 [15], e Ms50Md50 [35] (Tabela 5.17). Ambos os modelos mostraram bom ajuste, levando-se em conta o coeficiente de determinação (R^2) e o erro médio relativo ($MRE\%$). Os parâmetros de ajuste do modelo de BET indicaram que o comportamento de sorção das quatro formulações em pó foi muito semelhante (Figura 5.8) e que a umidade de monocamada, correspondente ao teor de umidade de máxima estabilidade, ficaram em um estreito intervalo entre 0,05-0,056 g/g matéria seca. Comparando esses valores com os valores da umidade de equilíbrio apresentados na Tabela 5.16, é visto que os teores de umidade da monocamada estão em torno de $a_w = 0,432$. Este é o valor pelo qual a resistência à compressão (abordada no item 5.8) das formulações Am80Md20[15], Am80Md20[35], e Am50Md50[15] apresentou uma diminuição repentina, enquanto a formulação Am50Md50[35] apresentou o mesmo nível de diminuição da força apenas com $a_w = 0,529$. É também importante notar que o teor de umidade final atingido pelos pós de betalaína após 98 dias de armazenamento ficou na faixa de 4,56 e 5,80 g/100 g de matéria seca (Tabela 5.20), sendo estes valores próximos aos teores de umidade de monocamada de BET. Telis e Martinez-Navarrete (2009) sugeriram que a temperatura de transição vítrea (T_g), em vez da a_w , poderia ter uma melhor correlação com as propriedades mecânicas dos ingredientes alimentares.

Tabela 5.17. Parâmetros de ajuste dos modelos de BET e GAB, coeficientes de determinação (R^2) e erro médio relativo ($MRE\%$) das isotermas de sorção de água, a 25 °C para as amostras Am80Md20[15], Am80Md20[35], Am50Md50[15], Am50Md50[35].

Modelo	Amostra	Parâmetros				
GAB		X_m (g/g matéria seca)	C_{GAB}	K	R^2	$MRE\%$
	Am80Md20[15]	0.052	1.521	1.001	0.9964	2.66
	Am80Md20[35]	0.131	0.546	0.852	0.9997	1.10
	Am50Md50[15]	0.135	0.473	0.855	0.9989	3.48
	Am50Md50[35]	0.070	1.065	0.934	0.9986	1.74
BET		X_m (g/g matéria seca)	C_{BET}		R^2	$MRE\%$
	Am80Md20[15]	0.052	1.504		0.9971	2.73
	Am80Md20[35]	0.056	1.396		0.9981	3.34
	Am50Md50[15]	0.055	1.243		0.9978	0.49
	Am50Md50[35]	0.050	1.632		0.9982	0.82

Os pós avaliados possuem baixa higroscopicidade para as quatro formulações, pois o amido modificado e a maltodextrina apresentam pequeno número de grupos hidrofílicos, absorvendo pouca umidade e tornando o pó mais estável. A estabilidade do pó é importante, pois a preservação de uma baixa atividade de água impede o crescimento microbiológico. Ainda pode-se observar que a composição dos agentes carreadores das microcápsulas não alterou o comportamento das isotermas de sorção (Figura 5.8).

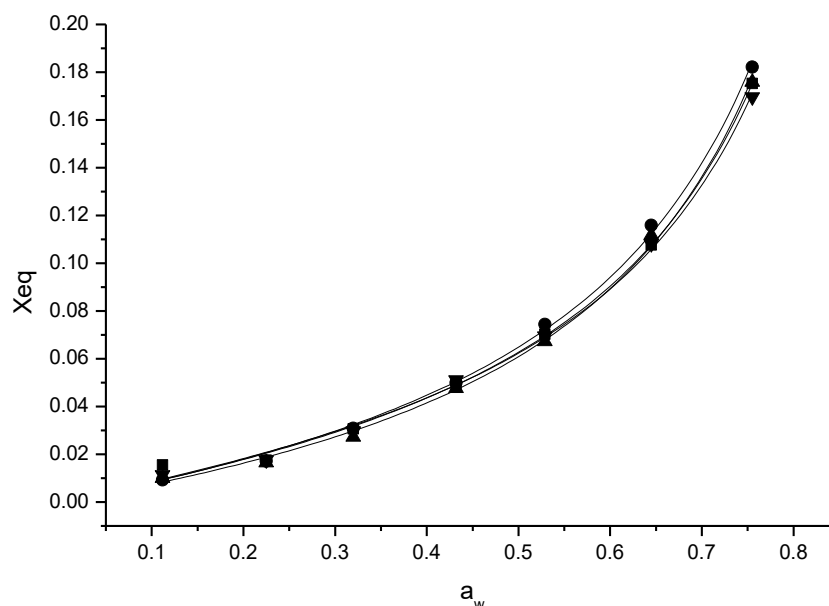


Figura 5.8. Isotermas de sorção das amostras Am80Md20[15] (■), Am80Md20[35] (●), Am50Md50[15] (▲) e Am50Md50[35] (▼) de microcápsulas de betalaínas ajustadas pelo modelo de BET.

As curvas obtidas apresentaram formato tipo III, de acordo com a classificação de BET (BRUNAUER et al., 1938). Este tipo de curva também foi observado por Vásquez et al. (2013) na construção de isotermas de sorção de polpa de mirtilo liofilizados.

Algumas mudanças nas características físicas dos pós armazenados em diferentes umidades relativas foram observadas (Figura 5.9). Quando armazenadas sob condições de umidades relativas de até 43% (K_2CO_3), as partículas permaneceram na forma de um pó solto, para as quatro amostras analisadas. Porém, a uma umidade relativa de 53% ($Mg(NO_3)_2$), as partículas começaram a apresentar a formação de aglomerados e as amostras se apresentaram mais compactadas. Nos ambientes com umidade relativa mais elevada as transformações físicas foram mais evidentes e as amostras apresentaram a formação de aglomerados rígidos e mais escuros, se apresentando aglomeradas devido à compactação. Para o $NaNO_2$ (64,5%) as amostras apresentaram uma coloração em tons marrons e para o $NaCl$

(75,5%) as amostras estavam líquidas e pegajosas. Tonon (2009) também observou esse comportamento em suas isotermas de sorção do suco de açaí em pó produzido com diferentes agentes carreadores.

Estudos relatam a ocorrência de um fenômeno denominado *caking* no armazenamento de amostras em pó para o estudo de isotermas. Aguilera, Del Valle e Karel (1995), Tonon (2009) e Labuza e Altunakar (2007) descrevem o *caking* como um fenômeno nocivo no qual um pó totalmente solto é transformado em torrões, formando em seguida um aglomerado compacto, e finalmente um material pegajoso, resultando em perda de funcionalidade e redução da qualidade. O estágio inicial do *caking* ocorre com a deformação da superfície, estabelecendo-se pontos de contato entre as partículas, sem uma diminuição mensurável da porosidade. No início do *caking*, essas pequenas pontes entre as partículas podem ser rompidas com leves movimentos. O estágio seguinte é aglomeração, que envolve uma consolidação irreversível das pontes, mas a porosidade do sistema é mantida, resultando em grupos de partículas com integridade estrutural. A compactação é um estágio ainda mais avançado e está associada a uma perda pronunciada da integridade do sistema, como resultado do espessamento das pontes interpartículas devido à redução dos espaços entre as partículas e à deformação dos agrupamentos sob pressão. No estágio final do *caking*, as pontes desaparecem, como resultado da liquefação da amostra, devido ao alto conteúdo de água, acarretando em uma solubilização das frações de baixa massa molar.

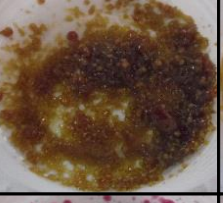
Saís	Amostras			
	Am80Md20[15]	Am80Md20[35]	Am50Md50[15]	Am50Md50[35]
LiCl aw = 0,112				
CH ₃ COOK aw = 0,225				
MgCl ₂ aw = 0,320				
K ₂ CO ₃ aw = 0,432				
Mg(NO ₃) ₂ aw = 0,529				
NaNO ₂ aw = 0,645				
NaCl aw = 0,755				

Figura 5.9. Amostras Am80Md20[15], Am80Md20[35], Am50Md50[15], Am50Md50[35], armazenadas em diferentes umidades relativas, a 25°C.

5.7. Temperatura de transição vítrea (T_g)

A Tabela 5.18 apresenta os resultados das T_g 's das amostras Am80Md20[15], Am80Md20[35], Am50Md50[15] e Am50Md50[35], para diferentes valores de a_w . Pode-se observar a diminuição da temperatura de transição vítrea com o aumento do teor de umidade, devido ao efeito plasticizante da água. A mesma tendência foi observada por diversos autores trabalhando com frutas, como tomate, groselha, abacaxi e açaí (GOULA et al., 2008; TELIS.; SOBRAL, 2001; TONON et al., 2009; WANG; ZHANG; CHEN, 2008). As amostras com maior concentração de maltodextrina apresentaram as maiores T_g 's.

Tabela 5.18. Temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras Am80Md20[15], Am80Md20[35], Am50Md50[15] e Am50Md50[35], para diferentes valores de a_w .

a_w	Temperatura de transição vítrea, T_g (°C)			
	Am80Md20[15]	Am80Md20[35]	Am50Md50[15]	Am50Md50[35]
0,112	75,05±1,75	87,41±2,00	97.13±1.67	104.26±1.13
0,225	68,63±1,20	79,16±1,71	84.51±1.11	107.13±2.34
0,320	58,38±0,44	67,37±2,61	64.94±2.21	91.54±0.91
0,432	45,74±1,53	59,04±0,47	48.24±1.91	76.25±2.44
0,529	35,70±0,18	43,61±3,57	35.78±0.92	52.00±1.64
0,645	4,47±0,17	3,04±1,97	4.94±1.00	16.09±1.14
0,755	-16,30±0,00	-5,94±1,37	-9.06±1.15	-6.30±1.88
Médias ± desvio padrão (n=3)				

Os valores de T_g obtidos neste trabalho seguiram o mesmo comportamento dos obtidos por Silva et al. (2006) para polpa de camu-camu adicionada de maltodextrina 20DE e liofilizada. Os autores observaram menores valores de T_g para a polpa liofilizada sem maltodextrina, confirmando a eficiência da adição de um agente carreador na melhora da qualidade e estabilidade do pó. Tonon et al. (2009) observou valores maiores de T_g no estudo de suco de açaí atomizado usando

maltodextrina 10 DE comparado ao uso de maltodextrina 20 DE, relatando que a maltodextrina 10 DE tem um menor grau de hidrólise e maior massa molar, o que está intimamente ligado à T_g nestes materiais.

Além disso, pode-se observar que as amostras com menor concentração de carreadores apresentaram menores valores de T_g .

Os valores obtidos para as T_g 's podem explicar a dificuldade em secar sucos e extratos sem adição de um agente carreador. Estudos mostram que a adição de agentes carreadores levam a um considerável aumento na T_g . Silva et al. (2006) verificou um aumento na T_g na liofilização de camu-camu com uso de celulose pura de 74,59 para 125,45 °C, quando 30% de maltodextrina era adicionado. Kurozawa et al. (2009) obteve T_g de 44,43 °C para hidrolisado proteico de carne de frango em pó puro, enquanto que a adição de 10% de maltodextrina elevou o valor da T_g para 91,90. A temperatura de pegajosidade de materiais é normalmente cerca de 10-23 °C superior à sua T_g e, na secagem por atomização, partículas que estão acima desta variação de temperatura tendem a aderir à parede do secador afetando a propriedade de escoamento livre (TONON et al., 2009).

5.8. Testes de compressão

Os testes de compressão mecânica foram realizados a fim de quantificar o efeito de plasticização causado pela adsorção de água sobre as propriedades mecânicas das amostras com diferentes formulações. A Figura 5.10 mostra a força máxima no teste de compressão efetuado em cada amostra de microcápsulas de betalaínas em diferentes atividades de água (a_w). Foi observado um comportamento decrescente da força de compressão em todas as amostras com o aumento da a_w , como descrito por Mosquera, Moraga e Martínez-Navarrete (2011) no estudo de polpa de morango liofilizada com maltodextrina e goma arábica e Telis e Martínez-Navarrete (2009) em suco liofilizado de toranja. Durante o período de acondicionamento nas diferentes umidades relativas, as amostras acondicionadas em ambientes com soluções de NaNO_2 e NaCl (altos valores de umidade relativa) tiveram mudanças nas características físicas pela ocorrência de *caking* e liquefação,

fenômeno já descrito anteriormente, que impossibilitaram a realização dos testes de compressão.

A redução na força de compressão é considerado indicativo de um aumento na susceptibilidade do pó ao colapso. Pode ser observado (Figura 5.10) que o pó que apresenta a força de compressão mais alta, para cada valor de a_w , é a formulação Am50Md50[35]. Esse resultado pode ser explicado pela maior concentração de agentes carreadores presentes nesta amostra, assim como na amostra Am80Md50[35], que também exibe elevados valores de resistência à compressão quando comparado com as amostras Am50Md50[15] e Am80Md50[15], mas a relação Am:Md parece exercer certa influência nos resultados.

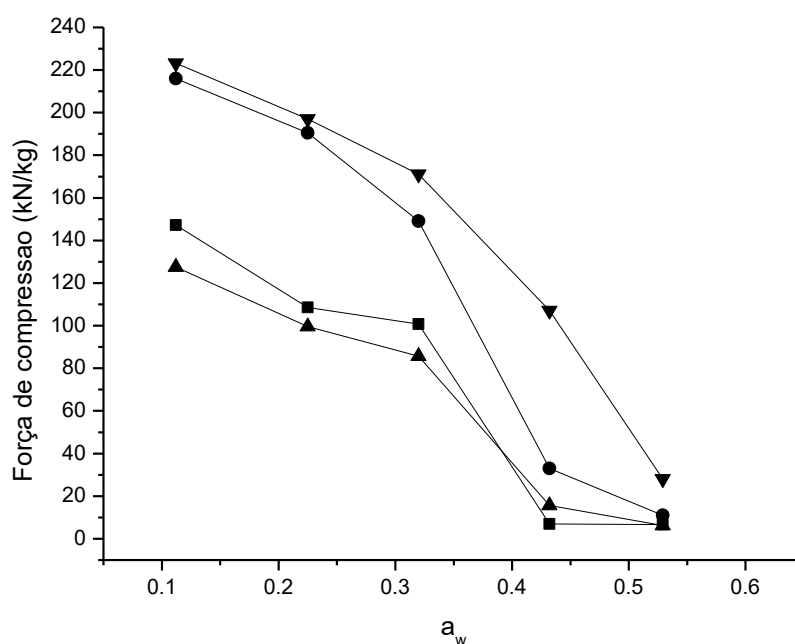


Figura 5.10. Forças de compressão das amostras Am80Md20[15] (■), Am80Md20[35] (●), Am50Md50[15] (▲) e Am50Md50[35] (▼), em diferentes valores de a_w , a 25°C.

5.9. Testes de estabilidade

5.9.1. Estabilidade à luz

A Tabela 5.19 apresenta os resultados dos parâmetros L^* , h , C^* e ΔE^* das análises de cor das amostras Am80Md20[15], Am80Md20[35], Am50Md50[15], Am50Md50[35] submetidas à exposição à luz no instante inicial e ao final dos 98 dias de avaliação.

Tabela 5.19. Parâmetros L^* , h , C^* e ΔE^* das amostras Am80Md20[15], Am80Md20[35], Am50Md50[15], Am50Md50[35] no tempo inicial (0 d) e após 98 dias (98 d) de exposição à luz a 25 °C.

Amostra	L^*		h		C^*		ΔE^*	
	0 d	98 d	0 d	98 d	0 d	98 d	0 d	98 d
Am80Md20[15]	68,65 ^{Bb}	69,9 ^{Ba}	4,16 ^{Cd}	23,94 ^{Ac}	19,07 ^{Ae}	8,44 ^{Af}	3,28 ^{Bh}	5,19 ^{Bg}
Am80Md20[35]	70,42 ^{Bb}	76,07 ^{Aa}	6,87 ^{Ad}	21,99 ^{Bc}	13,97 ^{Be}	8,89 ^{Af}	6,62 ^{Ah}	12,45 ^{Ag}
Am50Md50[15]	71,10 ^{Aa}	68,98 ^{Ba}	3,16 ^{Bc}	22,86 ^{Ab}	20,90 ^{Ad}	5,29 ^{Be}	1,92 ^{Cg}	3,00 ^{Cf}
Am50Md50[35]	71,03 ^{Aa}	70,50 ^{Ba}	6,88 ^{Ac}	21,79 ^{Bb}	18,99 ^{Ad}	8,14 ^{Ae}	3,02 ^{Bg}	5,41 ^{Bf}

Valores médios (n = 3).

Médias seguidas de letras maiúsculas diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente (Teste de Tukey, $p \leq 0,05$).

Médias seguidas de letras minúsculas diferentes na mesma linha diferem estatisticamente (Teste de Tukey, $p \leq 0,05$).

Após o tempo de armazenamento foi detectado um aumento significativo ($p \leq 0,05$) nos valores de L^* para as amostras Am80Md20[15] e Am80Md20[35], enquanto as amostras Am50Md50[15] e Am50Md50[35] permaneceram sem mudanças significativas neste parâmetro. Esse resultado indica que a maltodextrina exerce maior efeito protetor sobre as betalaínas. Spada et al. (2012) também verificaram aumento significativo de L em β -caroteno microencapsulado com amido de pinhão após 25 dias de armazenamento a 25 °C. Estes autores atribuem as mudanças à oxidação do corante, que reduz a intensidade da cor nas cápsulas, revelando a cor branca do material encapsulante. Zuanon, Malacrida e Telis (2013)

estudaram a estabilidade à luz de microcápsulas de oleoresina de cúrcuma em matrizes de goma arábica e gelatina e também observaram aumento nos valores de L^* após um período de 35 dias.

As alterações mais evidentes ocorreram no ângulo de tonalidade h , que aumentou para todas as formulações, indicando uma diminuição na coloração avermelhada, bem como em C^* (saturação), que diminuiu, mostrando que as cores das amostras tornaram-se menos vivas e mais opacas. Esses resultados também são relatados por Spada et al. (2012). Por outro lado, com exceção da formulação Am80Md20[35], que apresentou $\Delta E^* = 12,45$, os pós apresentaram $3,00 \leq \Delta E^* \leq 5,41$. De acordo com Obón et al. (2009), valores de $\Delta E^* < 1,5$ são considerados pequenos, indicando que a amostra é quase idêntica à original, por observação visual. Para $1,5 \leq \Delta E^* \leq 5$, a diferença de cor já pode ser distinguida, e esta diferença torna-se evidente para $\Delta E^* > 5$. Os valores obtidos no presente trabalho foram maiores do que este limite, mas deve ser levada em conta a condição extrema imposta às amostras (98 dias de exposição contínua à luz). Gandia-Herrero et al. (2010) compararam os parâmetros de cor de indicaxantina encapsulada em maltodextrina com luz e no escuro, e determinaram $\Delta E^* = 7,76$, após seis meses ao abrigo de luz, ao passo que após o mesmo tempo no escuro ΔE^* foi de apenas 0,93.

A Tabela 5.20 apresenta a degradação das betalaínas e valores de umidade para as amostras Am80Md20[15], Am80Md20[35], Am50Md50[15], Am50Md50[35] nos instantes inicial e final, durante o tempo de exposição à luz a 25 °C. A concentração de betalaínas diminuiu significativamente ao longo do estudo e pode ser observado que a degradação mais intensa ocorreu durante os 14 primeiros dias, como mostrado na Figura 5.11. Após esse período a concentração do pigmento se manteve estável. Zuanon, Malacrida e Telis (2013) também observaram mudanças mais intensas na cor de cápsulas de curcumina expostas à luz nas primeiras semanas de estudo. Outro fator que pode influenciar na perda de cor é o teor de umidade, que teve um aumento significativo, em todos os casos, com o passar do tempo.

Tabela 5.20. Degradação das betalaínas e valores de umidade para as amostras Am80Md20[15], Am80Md20[35], Am50Md50[15], Am50Md50[35] durante o tempo de exposição à luz a 25 °C.

Amostra	Betalaínas (%)		Betalaínas (mg/g ss)		Umidade (%) b. s.	
	0 d	98 d	0 d	98 d	0 d	98 d
Am80Md20[15]	100	15,06 ^C	0,73 ^{Ac}	0,11 ^{Bd}	1,74 ^{Ab}	5,80 ^{Aa}
Am80Md20[35]	100	29,41 ^B	0,34 ^{Bc}	0,10 ^{Bd}	0,59 ^{Bb}	5,68 ^{Aa}
Am50Md50[15]	100	13,70 ^D	0,71 ^{Ac}	0,10 ^{Bd}	1,70 ^{Ab}	4,56 ^{Ba}
Am50Md50[35]	100	52,94 ^A	0,36 ^{Bc}	0,18 ^{Ad}	0,39 ^{Cb}	4,67 ^{Ba}

Valores médios (n = 3).

Médias seguidas de letras maiúsculas diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente (Teste de Tukey, $p \leq 0,05$).

Médias seguidas de letras minúsculas diferentes na mesma linha diferem estatisticamente (Teste de Tukey, $p \leq 0,05$).

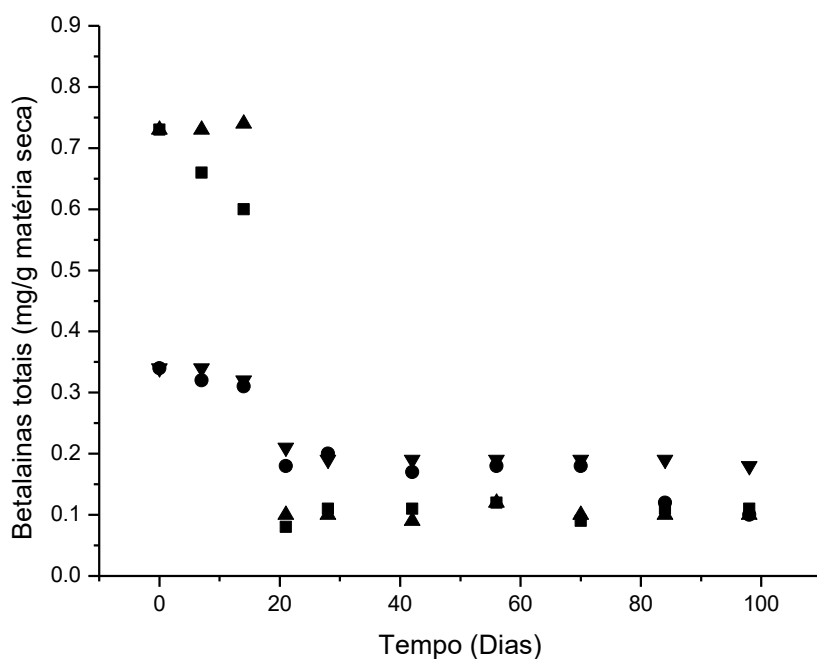


Figura 5.11. Alterações na concentração de betalaínas nas amostras Am80Md20[15] (■), Am80Md20[35] (●), Am50Md50[15] (▲) e Am50Md50[35] (▼) durante o tempo de exposição à luz a 25 °C.

Ao final dos testes de estabilidade, relacionando as análises dos parâmetros de cor e a concentração de betalaínas das cápsulas, pode-se concluir que, as amostras Am80Md20[15] e Am50Md50[15], com menor concentração de sólidos totais (15%), apresentaram cor mais intensa inicialmente, com concentração de betalaínas de 0,73 e 0,71 mg/g, respectivamente, porém, com o passar dos dias, apresentaram maior degradação. Portanto as amostras com maior concentração de sólidos (35%) e menor teor de betalaínas inicialmente (0,34 e 0,36 mg/g) foram as mais estáveis. Durante o armazenamento a umidade aumentou significativamente entre os instantes inicial e final para todas as amostras, podendo ter influenciado negativamente na estabilidade do pigmento.

5.9.2. Estabilidade ao pH

A Figura 5.12 representa as microcápsulas de betalaínas após secagem (lado esquerdo), ao lado das microcápsulas reconstituídas (hidratadas) da amostra Am80Md20[15].

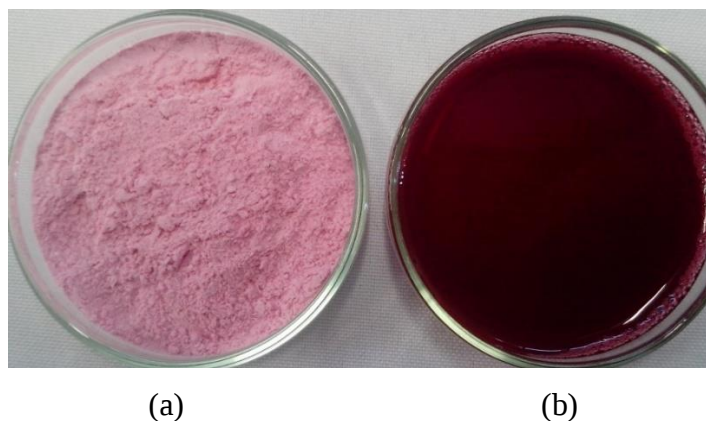


Figura 5.12. Amostra Am80Md20[15] de microcápsulas de betalaínas em pó (a) e reconstituídas (b).

Os parâmetros L^* , a^* e b^* das microcápsulas reconstituídas estão apresentados na Tabela 5.21. Sabe-se que os valores de L^* expressam a luminosidade, luminância ou claridade da amostra, variando de 0 a 100, ou seja,

quanto mais próximo de 100, mais clara é a amostra e quanto mais próximo de 0, mais escura. Observa-se que, com relação ao parâmetro L^* , as amostras do extrato, Am80Md20[15] e Am50Md50[15] não apresentam diferença significativa ($p \leq 0,05$), enquanto a amostras Am80Md20[35] foi significativamente mais clara, com $L^* = 18,59$. A amostra Am50Md50[35] foi significativamente mais escura, com $L^* = 10,17$. Valores positivos de a^* correspondem à intensidade da cor vermelha e, portanto, observa-se que as amostras de cápsulas reconstituídas têm comportamento semelhante ao do extrato puro, exceto a Am50Md50[35], que apresentou um valor significativamente inferior ao das demais amostras. Com a reconstituição, as amostras se mostraram mais escuras e com altos valores de a^* , quando comparado aos valores obtidos para os pós, evidenciando fortemente a cor vermelha das amostras e remetendo à forte intensidade da coloração do extrato líquido de beterraba. Valores positivos de b^* correspondem à intensidade da cor amarela e entre as amostras Am80Md20[15] e Am50Md50[15] não foram observadas diferenças significativas, ao contrário das outras amostras que apresentaram valores significativamente diferentes.

Tabela 5.21: Parâmetros L^* , a^* e b^* das microcápsulas de betalaínas para o extrato de beterraba puro e amostras Am80Md20[15], Am80Md20[35], Am50Md50[15], Am50Md50[35] de cápsulas de betalaínas reconstituídas.

Amostra	L^*	a^*	b^*
Extrato	$15,42^c \pm 0,08$	$47,54^a \pm 0,01$	$29,76^b \pm 0,01$
Am80Md20[15]	$15,06^c \pm 0,16$	$45,62^a \pm 0,28$	$25,97^c \pm 0,27$
Am80Md20[35]	$18,59^a \pm 0,03$	$49,97^a \pm 0,08$	$32,02^a \pm 0,04$
Am50Md50[15]	$15,98^c \pm 0,03$	$46,90^a \pm 0,14$	$27,55^c \pm 0,05$
Am50Md50[35]	$10,17^d \pm 0,07$	$38,10^b \pm 0,22$	$17,53^d \pm 0,12$

Valores médios (n = 3).

Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente (Teste de Tukey, $p \leq 0,05$).

Nas Figuras 5.13, 5.14 e 5.15 encontram-se plotados os resultados dos parâmetros L^* , a^* e b^* , respectivamente, encontrados na análise de alteração de cor

do extrato de beterraba e das microcápsulas reconstituídas, em diferentes faixas de pH.

Observando os resultados de L^* , para o extrato (Figura 5.13) nota-se que há uma variação crescente de luminosidade com a mudança de pH, atingindo um pico em pH 6 (maior claridade) e decaindo em seguida, sendo que em pH 8 foi atingido o menor valor, ou seja, há um escurecimento da amostra. Observando as amostras Am80Md20[15] e Am50Md50[15], nota-se que elas apresentaram resultados semelhantes entre si, porém ao contrário do comportamento do extrato, mostraram-se mais estáveis. As amostras Am80Md20[35] e Am50Md50[35] apresentaram valores próximos com queda acentuada a partir do pH 6.

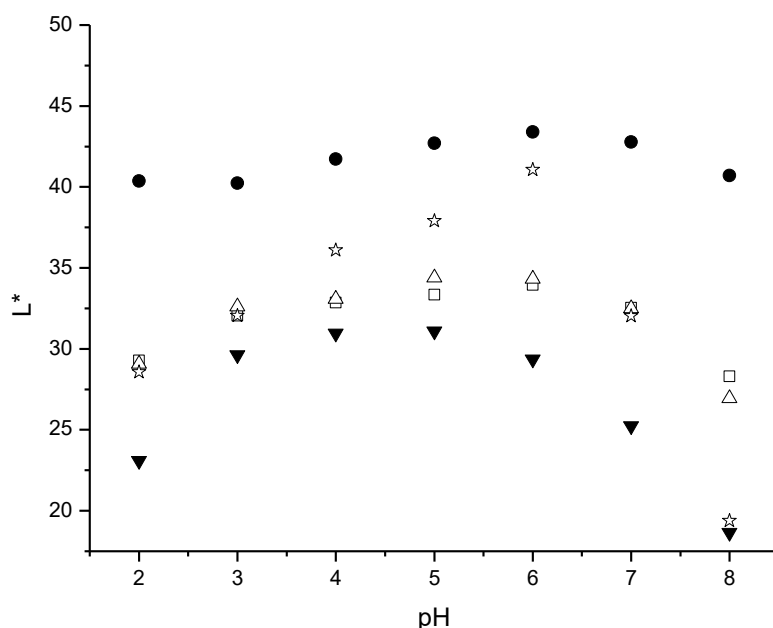


Figura 5.13: Valores de L^* em diferentes faixas de pH para as amostras de microcápsulas reconstituídas Am80Md20[15] (□), Am80Md20[35] (●), Am50Md50[15] (Δ), Am50Md50[35] (▼) e para o Extrato de beterraba puro (☆).

Para o parâmetro a^* (Figura 5.14), observa-se que o extrato foi fortemente influenciado pelo pH, sofrendo quedas bruscas de coloração nos pH's 6 e 8. O mesmo comportamento foi observado com relação ao parâmetro b^* (Figura 5.15)

para esta amostra. As amostras encapsuladas, novamente apresentaram valores estáveis de a^* , exceto em pH 8 onde todas se apresentaram com menor intensidade de vermelho, mas ainda assim, mostraram-se mais estáveis.

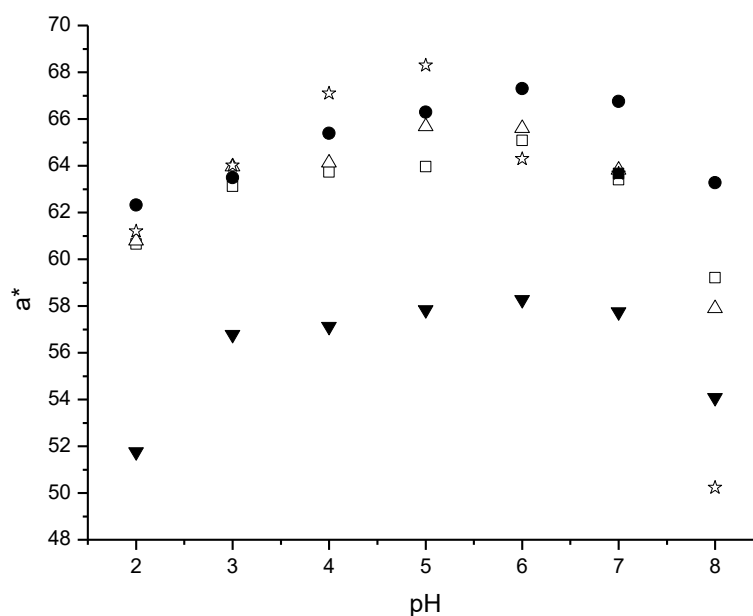


Figura 5.14: Valores de a^* em diferentes faixas de pH para as amostras de microcápsulas reconstituídas Am80Md20[15] (□), Am80Md20[35] (●), Am50Md50[15] (Δ), Am50Md50[35] (▼) e para o Extrato de beterraba puro (☆).

Em relação ao parâmetro b^* , pode-se observar uma curva até o pH 5 e descendente até o pH 8. Já o extrato apresenta forte instabilidade nos pH's 6 e 8. As amostras de cápsulas reconstituídas com iguais concentrações de sólidos totais apresentaram comportamento semelhante entre si e o comportamento do extrato foi semelhante àquelas com 15% de sólidos na formulação.

A Figura 5.16 ilustra a amostra Am80Md20[15] de cápsulas reconstituídas e o extrato puro em diferentes faixas de pH. Nota-se no extrato que, em pH igual a 2, sua coloração é mais escura, tendendo a ficar mais clara a partir dos aumentos dos valores de pH. Chegando ao pH igual a 8, há uma mudança evidente, na qual ele torna-se mais escuro e com menor tonalidade marrom. Para a amostra encapsulada,

também é possível observar esta transição de claridade e escurecimento, bem como a menor intensidade da cor vermelha no pH 8, porém não há escurecimento do pigmento, evidenciando a colaboração dos agentes carreadores na preservação da cor característica destas amostras.

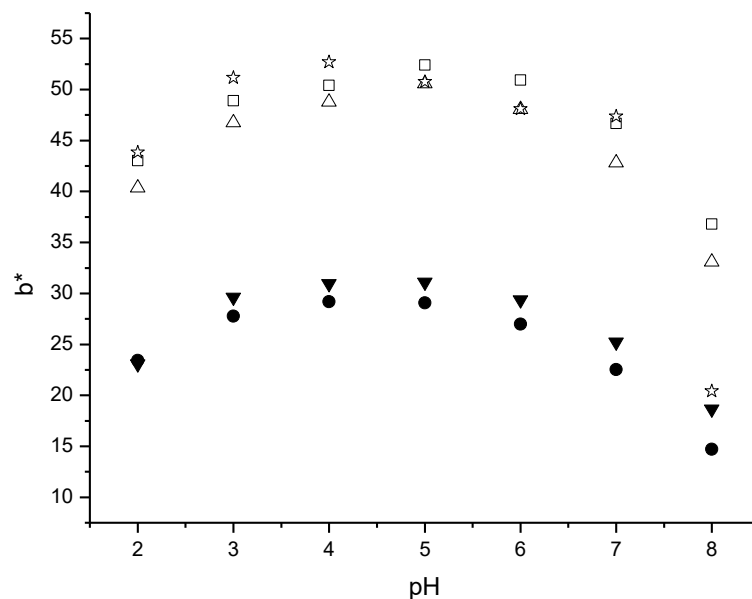


Figura 5.15: Valores de b^* em diferentes faixas de pH para as amostras de microcápsulas reconstituídas Am80Md20[15] (□), Am80Md20[35] (●), Am50Md50[15] (△), Am50Md50[35] (▼) e para o Extrato de beterraba puro (☆).

Delgado-Vargas et al. (2000) afirmam em seus estudo que soluções vermelhas contendo betalaínas geralmente são estáveis na faixa de pH entre 3 e 7, em valores de pH inferiores a 3 a cor sofre uma alteração para violeta e acima de 7 a solução torna-se azulada devido a um deslocamento no comprimento de onda de máxima absorção. Huang e Elbe (1987) mostraram que o pH ótimo para estabilidade máxima da betanina na presença de oxigênio está entre 5,5 e 5,8. Wang et al. (2008) realizou estudos com curcumina e também evidenciou que em pH ácido ocorria deposição, enquanto que em condições alcalis, a cor tornava-se marrom.

Em relação ao pH, pode-se concluir que a amostra de extrato líquido se apresentam mais estáveis no intervalo de pH entre 3 e 5, enquanto as amostras

microencapsuladas são estáveis num intervalo maior, entre 3 e 6. Stintzing et al. (2006), identificaram valores de pH ótimo de 4,5 a 5,0 para betalaínas e 3,5 para antocianinas livres e a degradação destes pigmentos quando avaliados a pH 7,0, valores condizentes com os obtidos neste trabalho.

pH	Reconstituída	Extrato
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		

Figura 5.16. Influência do pH sobre a cor da amostra Am80Md20[15] de cápsulas reconstituídas e do extrato de beterraba em diferentes faixas de pH.

5.10. Atividade antioxidante

A Tabela 5.22 apresenta os resultados para as análises da atividade antioxidante para o extrato de beterraba *in natura* e para as amostras do extrato microencapsulado Am80Md20[15], Am80Md20[35], Am50Md50[15] e Am50Md50[35].

Tabela 5.22. Atividade antioxidante do extrato de beterraba *in natura* e das amostras Am80Md20[15], Am80Md20[35], Am50Md50[15], Am50Md50[35] de extrato de beterraba microencapsulado.

Amostra	Atividade Antioxidante $\mu\text{mol TE} / 100 \text{ g (b.s.)}$
Extrato de beterraba	$12,88^a \pm 0,11$
Am80Md20[15]	$10,29^b \pm 0,05$
Am80Md20[35]	$10,66^b \pm 0,17$
Am50Md50[15]	$9,43^c \pm 0,21$
Am50Md50[35]	$9,71^c \pm 0,09$

Valores médios $\pm$ desvio padrão ($n = 3$).

Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente (Teste de Tukey, $p \leq 0,05$).

As amostras encapsuladas apresentaram atividade antioxidante entre 9,71 e $10,66 \mu\text{mol TE} / 100 \text{ g s.s.}$, enquanto a atividade antioxidante obtida para o extrato *in natura* foi significativamente maior, de $12,88 \mu\text{mol TE} / 100 \text{ g s.s.}$ Esse fato pode ser explicado pelo fato de que, no processo de atomização, as amostras são expostas a altas temperaturas, apesar de ser por um curto intervalo de tempo. Apesar dessa queda significativa, as microcápsulas conservaram mais de 70% da atividade antioxidante. Ainda, pode-se observar que as diferenças na proporção de amido modificado e maltodextrina influenciaram significativamente nos resultados, sendo que as maiores atividades antioxidantes foram observadas nas amostras contendo mais amido modificado, enquanto a concentração de sólidos não influenciou significativamente nos resultados.

Cai, Sun e Corke (2003) relatam em seus estudos que betalaínas de pitaia e beterraba vermelha exibem forte atividade antioxidante em meio biológico, por inibição da peroxidação de lipídeos. As betalaínas também são capazes de neutralizar lipoperoxidases, enzimas que podem danificar células gastrointestinais durante a digestão dos alimentos. Gengatharan et al. (2015) estudaram betalaínas de diferentes fontes para potencial aplicação em alimentos funcionais e afirmam que a ingestão humana de uma dose única de suco de beterraba vermelha resulta num aumento de antioxidantes no sistema, enquanto a administração oral de betalaínas de beterraba vermelha (5, 20 ou 80 mg/kg de peso corporal) melhora significativamente a atividade de enzimas antioxidantes no baço e rim, em uma dose peso-dependente.

Tonon, Brabet e Hubinger (2010) avaliaram a estabilidade e a atividade antioxidante de antocianinas de suco de açaí atomizadas usando maltodextrina, goma arábica e amido de tapioca e concluíram que a atividade antioxidante diminui com o aumento da atividade de água. No entanto, o aumento de temperatura de armazenamento resultou em maior atividade antioxidante, o que foi explicado por duas hipóteses: a presença de compostos não-identificados no açaí, que podem contribuir para a sua capacidade antioxidante e a ocorrência da reação de Maillard, que também resulta em compostos com atividade antioxidante.

Moser et al. (2017) avaliaram a estabilidade de antioxidantes de suco de uva BRS Violeta microencapsulado com misturas de maltodextrina e proteínas durante o armazenamento em diferentes temperaturas e observaram que o tempo e a temperatura de armazenamento não influenciam significativamente na atividade antioxidante dos sucos em pó após 150 dias. Esses autores relatam atividades antioxidantes de 9,83, 11,06, 7,94 e 8,60 $\mu\text{mol TE} / 100 \text{ g s.s.}$ nas cápsulas de suco avaliadas no tempo inicial, valores similares aos obtidos neste trabalho.

5.11. Aplicação das cápsulas como corante em queijo *petit suisse*

5.11.1. Composição físico-química do queijo *petit suisse*

A Tabela 5.23 apresenta a composição físico-química do queijo *petit suisse* produzido para a aplicação das cápsulas como corante natural de betalaína.

Tabela 5.23. Composição físico-química do queijo *petit suisse*

Umidade e voláteis (g/100g)	73,81 ± 0,11 ¹
Cinzas (g/100g)	0,66 ± 0,02 ¹
Lipídios totais (g/100g)	9,31 ± 0,03 ¹
Proteína (Nx6,38) (g/100g)	6,40 ± 0,19 ¹
Carboidratos totais (g/100g)	9,82
Calorias (Kcal/100g)	149 ²
pH	4,35 ± 0,001 ¹

¹ Médias ± desvio padrão.

² O valor calórico da amostra foi calculado pela soma das porcentagens de proteína e carboidratos multiplicados pelo fator 4 (Kcal/g) somado ao teor de lipídios totais multiplicado pelo fator 9 (Kcal/g).

O queijo *petit suisse* produzido (Figura 5.17) apresentou um alto valor de umidade, que é característico deste produto. Os resultados para cinzas, lipídeos totais, proteína, carboidratos e pH são condizentes com os de Prudencio et al. (2008), que estudaram *petit suisse* tradicional e com substituição do leite por soro, com emprego de extratos de betalaínas e antocianinas como corantes naturais.



Figura 5.17. Amostras de queijo *petit suisse* produzidas com corante de extrato de beterraba microencapsulados (a) Am80Md20[15], (b) Am80Md20[35], (c) Am50Md50[15], (d) Am50Md50[35].

5.11.2. Estabilidade do queijo *petit suisse*

Na Tabela 5.24 são evidenciados os valores dos parâmetros de cor L^* , h e C^* e pH averiguados no intervalo de tempo de vinte dias, período no qual o queijo permaneceu apto para consumo durante o armazenamento sob refrigeração. Após esse período os queijos apresentaram-se com odor desagradável e impróprios para consumo. Inicialmente as amostras apresentaram valores de pH em torno de 4,30, com exceção da amostra comercial, que apresentou um pH de 4,68. Ao final do período de avaliação, a amostra comercial permaneceu sem alterações significativas do pH, enquanto as demais amostras apresentaram uma queda significativa deste parâmetro (Tabela 5.25), o que é um indício de acidificação e um alerta em relação a deterioração do alimento.

Tabela 5.24. Parâmetros de cor L^* , h e C^* das amostras de *petit suisse* comercial e com corante de betalaínas Am80Md20[15], Am80Md20[35], Am50Md50[15], Am50Md50[35] no tempo inicial (0 d) e após 20 dias (20 d) de armazenamento a 5 °C.

Amostra	L^*		H		C^*	
	0 d	20 d	0 d	20 d	0 d	20 d
Comercial	78,17 ^{Aa} ±0,07	79,29 ^{Aa} ±0,02	11,07 ^{Ac} ±0,07	9,78 ^{Ac} ±0,08	11,94 ^{Cb} ±0,06	11,13 ^{Cb} ±0,02
Am80Md20[15]	66,08 ^{Ca} ±0,01	65,31 ^{Ca} ±0,09	5,71 ^{Bc} ±1,77	4,47 ^{Bd} ±0,11	22,36 ^{Ab} ±0,02	23,25 ^{Ab} ±0,30
Am80Md20[35]	72,18 ^{Ba} ±0,05	73,81 ^{Ba} ±0,61	10,54 ^{Ac} ±0,03	9,37 ^{Ac} ±0,10	15,90 ^{Bb} ±0,02	15,25 ^{Bb} ±0,18
Am50Md50[15]	66,62 ^{Ca} ±0,05	64,93 ^{Ca} ±0,93	5,96 ^{Bc} ±0,05	5,92 ^{Bc} ±0,19	21,34 ^{Ab} ±0,02	20,14 ^{Ab} ±0,60
Am50Md50[35]	72,25 ^{Ba} ±0,08	73,96 ^{Ba} ±0,27	10,92 ^{Ac} ±0,05	10,81 ^{Ac} ±0,37	15,88 ^{Bb} ±0,08	15,36 ^{Bb} ±0,26

Valores médios ± Desvio padrão (n = 3).

Médias seguidas de letras maiúsculas diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente (Teste de Tukey, $p \leq 0,05$).

Médias seguidas de letras minúsculas diferentes na mesma linha diferem estatisticamente (Teste de Tukey, $p \leq 0,05$).

Tabela 5.25. Valores de pH das amostras de *petit suisse* comercial e com corante de betalaínas Am80Md20[15], Am80Md20[35], Am50Md50[15], Am50Md50[35] no tempo inicial (0 d) e após 20 dias (20 d) de armazenamento a 5 °C.

Amostra	pH	
	0 d	20 d
Comercial	4,68 ^a ±0,001	4,32 ^a ±0,000
Am80Md20[15]	4,35 ^b ±0,002	3,13 ^c ±0,002
Am80Md20[35]	4,30 ^b ±0,000	3,39 ^b ±0,001
Am50Md50[15]	4,33 ^b ±0,001	3,17 ^c ±0,001
Am50Md50[35]	4,27 ^b ±0,003	3,34 ^b ±0,000

Valores médios ± desvio padrão (n = 3).

Médias seguidas de letras diferentes na mesma coluna diferem estatisticamente (Teste de Tukey, $p \leq 0,05$).

As amostras mantiveram as características da cor durante o período de armazenamento avaliado. A estabilidade da cor do produto deve-se ao armazenamento refrigerado a 5 °C, que contribui para a manutenção da cor, resultado também reportado por Cai et al. (2001) que observaram a retenção de cor de betaxantinas de *Celosia argentea*, planta conhecida no Brasil como crista de galo, observando um aumento significativo de 12,0% para 76,2%, quando armazenado a 22 e 4 °C, respectivamente, após 20 semanas, confirmando, assim, a forte influência da temperatura sobre a estabilidade do pigmento.

5.11.3. Análise sensorial

5.11.3.1. Determinação da cor ideal

Por meio do teste de cor ideal foi possível identificar a amostra de extrato de beterraba microencapsulado que os consumidores consideraram ideal para o uso como corante no queijo *petit suisse*.

Após realizar o teste, as respostas subjetivas dos provadores foram transformadas em valores numéricos, sendo que o extremo da escala “Extremamente menos concentrado que o ideal” correspondeu a -4,5 e o extremo

da escala “Extremamente mais concentrado que o ideal” correspondeu a 4,5. O meio da escala identificado como “Ideal” correspondeu ao valor 0. Foi calculada a média aritmética simples das notas referentes a cada amostra e construído um gráfico das médias com relação às concentrações de betalaínas contidas em cada amostra analisada (Figura 5.18).

A partir do gráfico foi realizada a regressão linear dos pontos e, de acordo com a equação da reta, a concentração ideal de betalaínas que deve estar presente na fração de corante utilizada na amostra de *petit suisse* seria de 0,30 mg/g de sólidos do corante (Figura 5.18). Essa concentração de betelaínas é muito próxima da concentração contida nas amostras do extrato de beterraba microencapsulado Am80Md20[35] e Am50Md50[35], que é de 0,34 mg/g, demonstrando que os queijos utilizando esses corantes foram os que mais se aproximaram do ideal de cor para os consumidores.

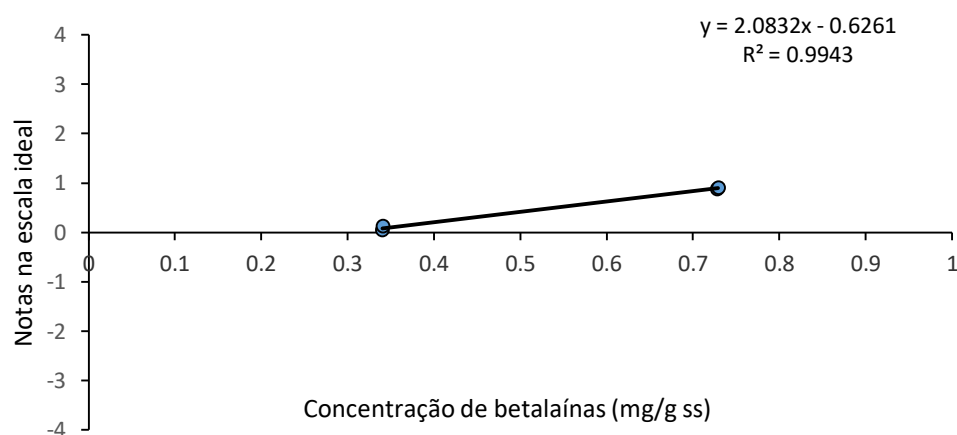


Figura 5.18. Análise de cor ideal do queijo *petit suisse* utilizando as amostras Am80Md20[15], Am80Md20[35], Am50Md50[15], Am50Md50[35] como corante.

O mesmo comportamento dos consumidores em relação às amostras de queijo *petit suisse* coloridos com as cápsulas Am80Md20[35] e Am50Md50[35] também foi observado nos histogramas das frequências das respostas dos provadores com relação a cada concentração de betalaínas utilizada (Figura 5.19).

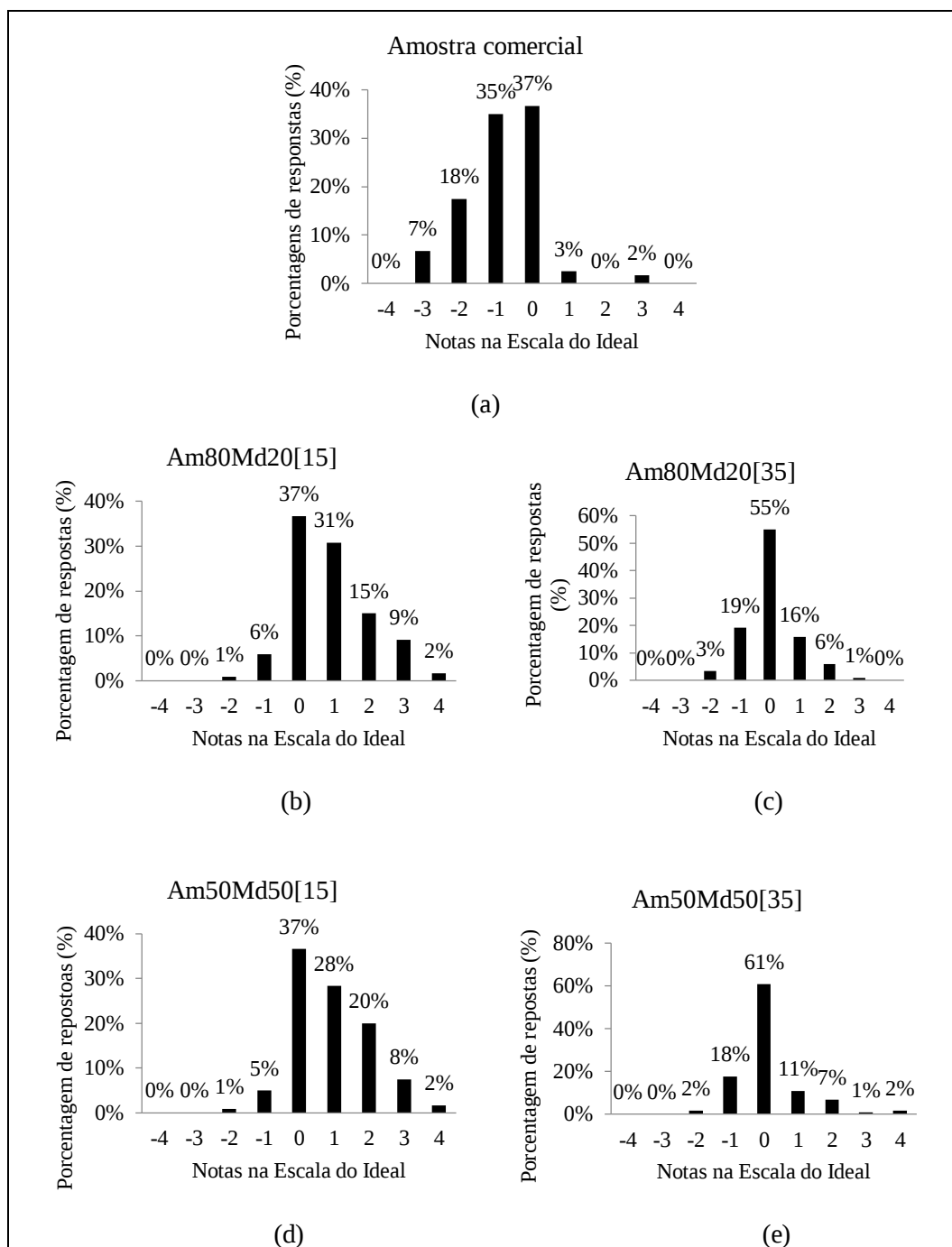


Figura 5.19. Histogramas das respostas obtidas para cada um dos corantes de beterraba microencapsulados utilizados para determinação da cor ideal: (a) Amostra comercial, (b) Am80Md20[15], (c) Am80Md20[35], (d) Am50Md50[15] e (e) Am50Md50[35].

Observando os histogramas, percebeu-se que, para a amostra comercial, as notas se concentraram no lado negativo, ou seja, foram consideradas com cor menos

intensa que o ideal e, para as amostras de *petit suisse* contendo as cápsulas Am80Md20[15] e Am50Md50[15], a maioria das notas se concentraram entre o “0” e o lado positivo, ou seja, foram consideradas com cor “ideal” ou mais intensa que a ideal. Essas amostras contêm maior concentração de betalaínas e uma coloração mais intensa, que pôde ser percebida pela maioria dos provadores. Já para as amostras contendo as cápsulas Am80Md20[35] e Am50Md50[35], com menor concentração de betalaínas e consequentemente mais claras, grande parte das notas se concentraram no “0”, nota que significa que a cor foi considerada “Ideal”.

5.11.3.2. Análise de aceitação

Foi realizado um teste de aceitação da amostra comercial e das amostras de queijo *petit suisse* adicionados dos corantes de extrato de beterraba microencapsulados referentes às amostras Am80Md20[15], Am80Md20[35], Am50Md50[15], Am50Md50[35], com 120 consumidores, para avaliar a aceitação/preferência dos consumidores pelas amostras. Foram avaliados os atributos aparência, cor, aroma, textura, sabor, e impressão global, além da intenção de compra por parte do consumidor. As médias das notas atribuídas pelos consumidores para os atributos avaliados estão apresentadas na Tabela 5.26.

As notas para aparência não apresentaram diferenças significativas entre as amostras analisadas, o que significa que os provadores não identificaram diferenças na aparência das amostras com o corante de beterraba microencapsulado e a amostra comercial. Para a cor, os provadores atribuíram notas que indicam que as amostras de *petit suisse* com os corantes Am80Md20[35] e Am50Md50[35] são as mais parecidas com a amostra comercial, já que não apresentaram diferença significativa no Teste de Tukey, a um nível de confiança de 95%. Para os outros atributos avaliados (aroma, textura, sabor e impressão global), as amostras com o corante de beterraba não apresentaram diferença significativa entre si, diferenciando-se apenas com relação à amostra comercial.

Alguns comentários negativos dos consumidores sobre a textura das amostras foram registrados em relação a consistência das amostras produzidas com as cápsulas, pois não estavam tão firmes e macias quanto à amostra comercial. Isso aconteceu pelo fato de que na formulação artesanal não foram utilizados espessantes nem conservantes, ao contrário da amostra comercial, que contém vários tipos de gomas e outros aditivos que melhoram a textura desses produtos.

Sobre a intenção de compra, foi elaborado o histograma de distribuição com relação às amostras de *petit suisse* com os quatro diferentes corantes, além da amostra comercial (Figura 5.20).

Para a amostra comercial, as opiniões se dividiram em 53% como “Certamente compraria este produto” e 36% como “Provavelmente compraria este produto”, como já era esperado por se tratar de um produto conhecido ao paladar dos provadores e de doçura e textura muito agradáveis. As amostras de queijo *petit suisse* contendo o corante de beterraba tiveram votos que ficaram na maioria entre “Provavelmente compraria” e “Tenho dúvida se compraria ou não” o produto apresentado, o que pode ser atribuído principalmente à questão da textura, sendo que as amostras com melhor expectativa de compra foram as que continham as cápsulas Am80Md20[35] e Am50Md50[35], que também foram as mais aceitas em relação ao atributo cor, apresentando um comportamento muito semelhante com relação a intenção de compra.

Tabela 5.26. Médias das notas atribuídas pelos consumidores para as amostras de *petit suisse* com extrato de beterraba microencapsulado.

Atributo	Comercial	Am80Md20[15]	Am80Md20[35]	Am50Md50[15]	Am50Md50[35]
Aparência	7.30 ^{n.s.}	6.79 ^{n.s.}	7.06 ^{n.s.}	6.88 ^{n.s.}	7.01 ^{n.s.}
Cor	6.77 ^a	7.10 ^b	7.43 ^a	7.03 ^b	7.33 ^a
Aroma	7.82 ^a	6.43 ^b	6.50 ^b	6.28 ^b	6.42 ^b
Textura	8.20 ^a	6.13 ^b	6.39 ^b	6.07 ^b	6.50 ^b
Sabor	8.20 ^a	5.67 ^b	5.97 ^b	5.91 ^b	6.09 ^b
Impressão Global	7.91 ^a	6.14 ^b	6.34 ^b	6.22 ^b	6.41 ^b

Médias seguidas de letras diferentes na mesma linha diferem estatisticamente (Teste de Tukey, $p \leq 0,05$).

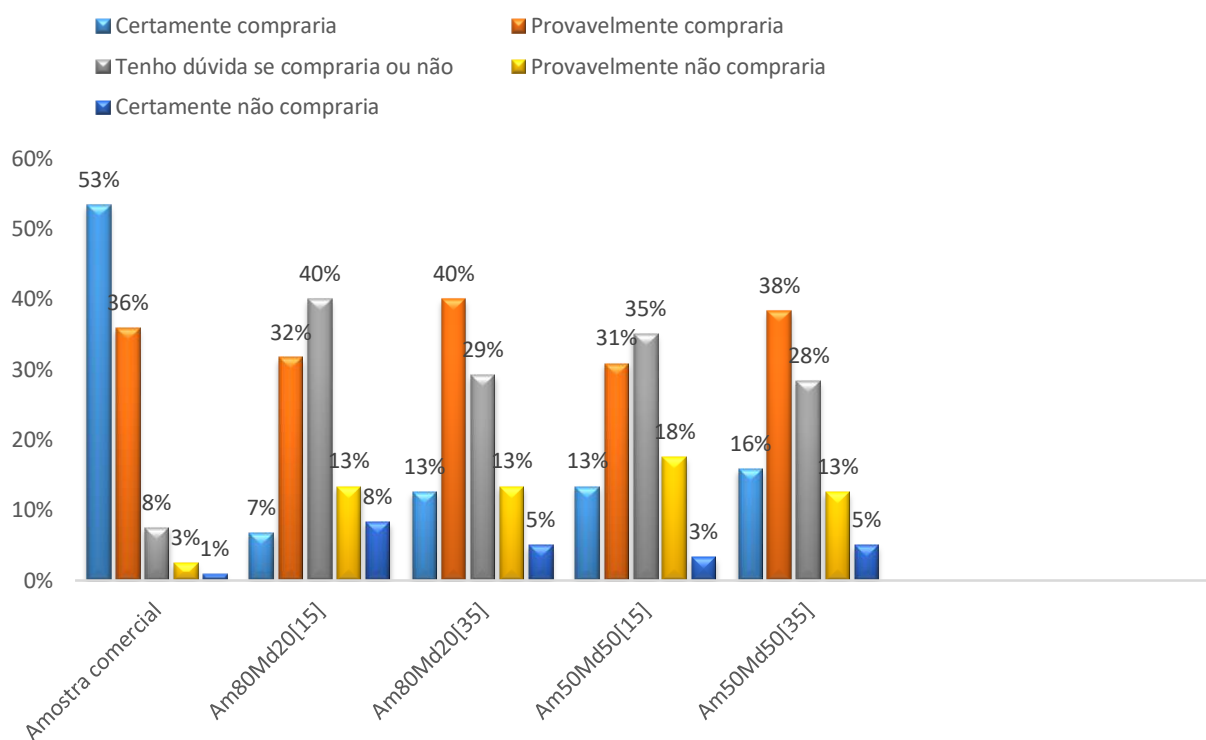


Figura 5.20. Histogramas de distribuição das notas referentes à intenção de compra do consumidor, em relação às amostras de queijo *petit suisse* com corante de beterraba microencapsulado.

6. CONCLUSÕES GERAIS

A temperatura de secagem exerceu influência significativa sobre todas as respostas estudadas, exceto sobre os parâmetros L^* e C^* das análises de cor. O parâmetro h foi a única resposta estudada que não sofreu influência significativa de nenhuma variável no processo de produção das microcápsulas. A temperatura ainda influenciou na umidade dos pós obtidos, sendo que maiores temperaturas resultaram em menores umidades. O aumento da temperatura resultou em um aumento do rendimento de processo e da retenção de betalaínas. Os maiores valores de rendimento foram encontrados para as maiores temperaturas e velocidades de secagem.

As amostras com maior concentração total de carreadores resultaram em partículas com paredes mais lisas. No que diz respeito ao tamanho das partículas, as maiores concentrações de agentes carreadores apresentaram as maiores partículas, o que está relacionado ao aumento da viscosidade da mistura.

As partículas apresentaram baixa higroscopicidade. O melhor ajuste matemático para as isotermas de sorção foi obtido pelo modelo de BET.

As amostras com maior concentração de carreadores (35%) e menor concentração inicial de betalaínas foram as mais estáveis à luz. A umidade aumentou significativamente entre os instantes inicial e final para todas as amostras, podendo ter influenciado negativamente na estabilidade do pigmento. Essas amostras ainda apresentaram menor atividade antioxidante, já que a alta concentração de sólidos diluiu a concentração das betalaínas.

Em relação ao pH, pode-se concluir que as amostras de extrato líquido avaliadas apresentam-se estáveis no intervalo de pH entre 3 e 5, enquanto houve um incremento na estabilidade para as amostras microencapsuladas reconstituídas, num intervalo maior de pH, entre 3 e 6.

Em relação à análise sensorial do queijo *petit suisses*, a cor foi o atributo que mais diferenciou as amostras entre si. Na avaliação dos atributos sensoriais, as amostras de queijo apresentaram diferenças significativas de cor quando comparados o total de carreadores contido nas cápsulas utilizadas como corante.

Quanto aos demais atributos, apresentaram diferença significativa apenas em relação à amostra comercial. As amostras mais aceitas pelos consumidores pela análise de aceitação foram preparadas com as microcápsulas das amostras Am80Md20[35], Am50Md50[35], sendo as que obtiveram maior porcentagem de votos como cor ideal. A concentração ideal de betalaínas que deve estar presente na fração de corante utilizada na amostra de *petit suisse* seria de 0.30 mg/g de sólidos do corante.

A secagem por atomização do extrato de beterraba com o uso de amido modificado e maltodextrina como agentes carreadores resultou em um produto de baixa umidade, representando um potencial corante natural, que fornece uma boa retenção de betalaínas e preservação da atividade antioxidante. As cápsulas de betalaínas se apresentaram viáveis para a utilização como corante em alimentos, fornecendo cor desejável ao queijo *petit suisse*.

No geral, as amostras Am80Md20[35] e Am50Md50[35] apresentaram menor retenção das betalaínas, porém foram as mais estáveis, mais homogêneas com melhor aceitação em relação à coloração do *petit suisse*, sendo as amostras mais interessantes para uso como corantes em alimentos. Após a avaliação dos resultados, é possível apontar a amostra Am50Md50[35] como a melhor amostra de cápsulas, pois, além de reunir bons resultados na análise sensorial, apresenta concentrações de maltodextrina e amido modificado equilibradas, que agem sinergicamente aumentando a vida útil e a preservação de compostos antioxidantes, apresentando alto rendimento e características físico-químicas desejadas nas cápsulas de betalaínas.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o processo de secagem do extrato de beterraba utilizando combinações de outros materiais encapsulantes, e não apenas carboidratos. Atualmente, alguns pesquisadores vêm utilizando proteínas como agentes carreadores, principalmente nos casos em que ocorre grande aderência do produto na câmara de secagem. As proteínas promovem uma modificação na superfície dos pós e a aderência, muitas vezes, passa a ser menor e ainda podem resultar em produtos de boa qualidade com um bom rendimento de processo, sempre levando em conta a relação custo-benefício.
- Avaliar a estabilidade das betalaínas e a atividade antioxidante nas microcápsulas frente à exposição a diferentes condições de temperaturas e períodos de armazenamento.
- Avaliar a atividade antioxidante ao longo do tempo de armazenamento em produtos submetidos a altas temperaturas formulados com as microcápsulas de betalaínas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACEVEDO, N.; SCHEBOR, C.; BUERA, M. P. Water–solids interactions, matrix structural properties and the rate of non-enzymatic browning. **Journal of Food Engineering**, v. 77, n. 4, p. 1108-1115, 2006.

ACHANTA, S.; OKOS, M. R. Predicting the quality of dehydrated foods and biopolymers—research needs and opportunities. **Drying Technology**, v. 14, n. 6, p. 1329-1368, 1996.

ADHIKARI, B. et al. Effect of addition of maltodextrin on drying kinetics and stickiness of sugar and acid-rich foods during convective drying: experiments and modelling. **Journal of Food Engineering**, v. 62, n. 1, p. 53-68, 2004.

AGUILERA, J. M.; DEL VALLE, J. M.; KAREL, M. Caking phenomena in amorphous food powders. **Trends in Food Science & Technology**, v. 6, n. 5, p. 149-155, 1995.

AMERI, M.; MAA, Y. Spray Drying of Biopharmaceuticals: Stability and Process Considerations. **Drying Technology**, v. 24, n. 6, p. 763-768, 2006.

AOAC. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. Arlington: AOAC, 1995.

ARSHADY, R. Microcapsules for food. **Journal of Microencapsulation**, v. 10, n. 4, p. 413-435, 1993.

AZEREDO, H. M. C. Encapsulação: aplicação à tecnologia de alimentos. **Alimentos e Nutrição**, v. 16, n. 1, p. 89-97, 2005.

BARBOSA-CÁNOVAS, G. et al. Food powders physical properties, processing, and functionality. In: (Ed.). New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2005. p.199-217.

BHANDARI, B. R. et al. SPRAY DRYING OF CONCENTRATED FRUIT JUICES. **Drying Technology**, v. 11, n. 5, p. 1081-1092, 1993.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. L. W. T. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT-Food Science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 25-30, 1995.

BRASIL. **Instrução normativa no. 53, de 29 de dezembro de 2000 Dispoõe Sobre o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Queijo Petit Suisse**. ABASTECIMENTO, M. D. A. E. D. Brasília, DF 2000.

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.

BUGNER, E.; FEINBERG, M. Determination of mono- and di-saccharides in foods by interlaboratory study: Quantitation of bias components for liquid chromatography. **Journal of AOAC International**, v. 75, n. 3, p. 443-463, 1992.

CAI, Y.; SUN, M.; CORKE, H. Antioxidant Activity of Betalains from Plants of the Amaranthaceae. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 8, p. 2288-2294, 2003.

CAI, Y. et al. Chemical stability and colorant properties of betaxanthin pigments from *Celosia argentea*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 9, p. 4429-4435, 2001.

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.

CALISKAN, G.; DIRIM, S. N. The effects of the different drying conditions and the amounts of maltodextrin addition during spray drying of sumac extract. **Food and Bioproducts Processing**, v. 91, n. 4, p. 539-548, 2013.

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

CARDOSO, F. S. N.; GROSSO, C.; VITALI, A. Microcápsulas de amido obtidas através de secagem por atomização e recobertas em leito fluidizado. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 4, p. 131-136, 2001.

CASTELLANOS-SANTIAGO, E.; YAHIA, E. M. Identification and Quantification of Betalains from the Fruits of 10 Mexican Prickly Pear Cultivars by High-Performance Liquid Chromatography and Electrospray Ionization Mass Spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 14, p. 5758-5764, 2008.

CELESTINO, S. M. C. **Princípios de secagem de alimentos**. Planaltina: Embrapa Cerrados, 2010.

CHETHANA, S.; NAYAK, C. A.; RAGHAVARAO, K. S. M. S. Aqueous two phase extraction for purification and concentration of betalains. **Journal of Food Engineering**, v. 81, n. 4, p. 679-687, 2007.

COLLARES, F. P.; FINZER, J. R. D. Revisão: A Transição Vítrea em Produtos Alimentícios. **Brazilian Journal Food Technology**, v. 5, p. 117-130, 2002.

CORRÊA, C. V. et al. Produção de beterraba em função do espaçamento. **Horticultura Brasileira**, v. 32, p. 111-114, 2014.

COSTA, J. M. C.; MEDEIROS, M. F. D.; MATA, A. L. M. L. D. Isotermas de adsorção de pós de beterraba (*Beta vulgaris* L.), abóbora (*Curcubita moschata*) e cenoura (*Ducus carota*) obtidos pelo processo de secagem em leito de jorro: estudo comparativo. **Revista Ciência Agronômica**, v. 34, n. 1, p. 5-9, 2003.

CUCHINSKI, A. S.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. Extração do corante da beterraba (*Beta vulgaris*) para utilização como indicador ácido-base. **Eclética Química**, v. 35, n. 4, p. 17-23, 2010.

DELGADO-VARGAS, F.; JIMÉNEZ, A. R.; PAREDES-LÓPEZ, O. Natural pigments: carotenoids, anthocyanins, and betalains—characteristics, biosynthesis, processing, and stability. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 40, n. 3, p. 173-289, 2000.

DESAI, K. G. H.; JIN PARK, H. Recent developments in microencapsulation of food ingredients. **Drying Technology**, v. 23, n. 7, p. 1361-1394, 2005.

DOMIAN, E. et al. Selected properties of microencapsulated oil powders with commercial preparations of maize OSA starch and trehalose. **Journal of Food Engineering**, v. 152, p. 72-84, 2015.

FAVARO-TRINDADE, C. S.; PINHO, S. C.; ROCHA, G. A. Revisão: Microencapsulação de ingredientes alimentícios. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 11, n. 2, p. 103-112, 2008.

FAZAELI, M. et al. Effect of spray drying conditions and feed composition on the physical properties of black mulberry juice powder. **Food and Bioprocess Processing**, v. 90, n. 4, p. 667-675, 2012.

FENNEMA, O. R. **Food Chemistry**. 3. New York: 1996.

FERNANDES, R. V. B.; BORGES, S. V.; BOTREL, D. A. Gum arabic/starch/maltodextrin/inulin as wall materials on the microencapsulation of rosemary essential oil. **Carbohydrate polymers**, v. 101, p. 524-532, 2014.

FUCHS, M. et al. Encapsulation of oil in powder using spray drying and fluidised bed agglomeration. **Journal of Food Engineering**, v. 75, n. 1, p. 27-35, 2006.

GABAS, A. L. et al. Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. **Journal of Food Engineering**, v. 82, n. 2, p. 246-252, 2007.

GANDÍA-HERRERO, F. et al. Stabilization of the Bioactive Pigment of Opuntia Fruits through Maltodextrin Encapsulation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 19, p. 10646-10652, 2010.

GENGATHARAN, A.; DYKES, G. A.; CHOO, W. S. Betalains: Natural plant pigments with potential application in functional foods. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, n. 2, p. 645-649, 2015.

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

GÖGTÜŞ, F.; MASKAN, M.; KAYA, A. SORPTION ISOTHERMS OF TURKISH DELIGHT. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 22, n. 5, p. 345-357, 1998.

GOUIN, S. Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. **Trends in Food Science & Technology**, v. 15, n. 7, p. 330-347, 2004.

GOULA, A. M.; ADAMOPOULOS, K. G.; KAZAKIS, N. A. Influence of spray drying conditions on tomato powder properties. **Drying Technology**, v. 22, n. 5, p. 1129-1151, 2004.

GOULA, A. M. et al. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. **Journal of Food Engineering**, v. 85, n. 1, p. 73-83, 2008.

GÜNEŞER, O. Pigment and color stability of beetroot betalains in cow milk during thermal treatment. **Food Chemistry**, v. 196, p. 220-227, 2016.

HERBACH, K. M.; STINTZING, F. C.; CARLE, R. Betalain stability and degradation—structural and chromatic aspects. **Journal of Food Science**, v. 71, n. 4, p. R41-R50, 2006.

HOUGH, G. et al. Number of consumers necessary for sensory acceptability tests. **Food quality and preference**, v. 17, n. 6, p. 522-526, 2006.

HUANG, A. S.; ELBE, J. H. V. Effect of pH on the degradation and regeneration of betanine. **Journal of Food Science**, v. 52, n. 6, p. 1689-1693, 1987.

IAL. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. 3. São Paulo: 2005.

JACKSON, L. S.; LEE, K. Microencapsulation and the food industry. **Lebensmittel-Wissenschaft+ Technologie**, v. 24, n. 4, p. 289-297, 1991.

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

JANISZEWSKA, E. Microencapsulated beetroot juice as a potential source of betalain. **Powder Technology**, v. 264, p. 190-196, 2014.

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.

KAUSHIK, V.; ROOS, Y. H. Lipid encapsulation in glassy matrices of sugar-gelatin systems in freeze-drying. **International Journal of Food Properties**, v. 11, n. 2, p. 363-378, 2008.

KAUZMANN, W. The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures. **Chemical Reviews**, v. 43, n. 2, p. 219-256, 1948.

KOZARSKI, M. et al. Dietary polysaccharide extracts of *Agaricus brasiliensis* fruiting bodies: chemical characterization and bioactivities at different levels of purification. **Food Research International**, v. 64, p. 53-64, 2014.

KSHIRSAGAR, A. C. et al. Efficacy of pullulan in emulsification of turmeric oleoresin and its subsequent microencapsulation. **Food Chemistry**, v. 113, n. 4, p. 1139-1145, 2009.

KUROZAWA, L. E.; PARK, K. J.; HUBINGER, M. D. Effect of maltodextrin and gum arabic on water sorption and glass transition temperature of spray dried chicken meat hydrolysate protein. **Journal of Food Engineering**, v. 91, n. 2, p. 287-296, 2009.

LABUZA, T. P. Sorption Phenomena in Foods: Theoretical and Practical Aspects. In: RHA, C. (Ed.). **Theory, Determination and Control of Physical Properties of Food Materials**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1975. p.197-219.

LABUZA, T. P.; ALTUNAKAR, B. Water activity prediction and moisture sorption isotherms. **Water activity in foods: fundamentals and applications**, v. 1, 2007.

LEHN, D. N.; PINTO, L. A. A. Isotermas de equilíbrio e curvas de secagem para arroz em casca em silos de armazenagem. **Engenharia na Agricultura**, v. 12, n. 3, p. 177-191, 2004.

LING, H. I.; BIRCH, J.; LIM, M. The glass transition approach to determination of drying protocols for colour stability in dehydrated pear slices. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 40, n. 9, p. 921-927, 2005.

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

MARQUES, L. L. F. M. F. et al. Produção e qualidade da beterraba em função da adubação com esterco bovino. **Revista Brasileira de Agroecologia**, v. 5, n. 1, 2010.

MARTINELLI, L.; GABAS, A. L.; TELIS-ROMERO, J. Thermodynamic and quality properties of lemon juice powder as affected by maltodextrin and arabic gum. **Drying Technology**, v. 25, n. 12, p. 2035-2045, 2007.

MASTERS, K. **Spray drying handbook**. New York: John Wiley & Sons Inc, 1979, 987 p.

MISHRA, P.; MISHRA, S.; MAHANTA, C. L. Effect of maltodextrin concentration and inlet temperature during spray drying on physicochemical and antioxidant properties of amla (*Emblica officinalis*) juice powder. **Food and Bioproducts Processing**, v. 92, n. 3, p. 252-258, 2014.

MOSER, P. et al. Storage stability of phenolic compounds in powdered BRS Violeta grape juice microencapsulated with protein and maltodextrin blends. **Food Chemistry**, v. 214, p. 308-318, 2017.

MOSQUERA, L. H.; MORAGA, G.; MARTÍNEZ-NAVARRETE, N. **Mechanical changes in freeze-dried strawberry powder as affected by water activity, glass transition and carbohydrate polymers addition**. European Drying Conference – EuroDrying. Balearic Island, Spain: 26-28 p. 2011.

MOßHAMMER, M. R.; STINTZING, F. C.; CARLE, R. Evaluation of different methods for the production of juice concentrates and fruit powders from cactus pear. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 7, n. 4, p. 275-287, 2006.

NEMZER, B. et al. Betalainic and nutritional profiles of pigment-enriched red beet root (*Beta vulgaris* L.) dried extracts. **Food Chemistry**, v. 127, n. 1, p. 42-53, 2011.

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

OLIVEIRA, A. L.; KAMIMURA, E. S.; RABI, J. A. Response surface analysis of extract yield and flavour intensity of Brazilian cherry (*Eugenia uniflora* L.)

obtained by supercritical carbon dioxide extraction. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 10, n. 2, p. 189-194, 2009.

PARK, K. J. B. et al. Considerações termodinâmicas das isotermas. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 10, p. 83-94, 2008.

PEREIRA, E. P. R. et al. Oxidative stress in probiotic Petit Suisse: Is the jabuticaba skin extract a potential option? **Food Research International**, v. 81, p. 149-156, 2016.

PIMENTEL, F. A. et al. Extracts from the leaves of *Piper piscatorium* (Trel. Yunc.) obtained by supercritical extraction of with CO₂, employing ethanol and methanol as co-solvents. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 490-495, 2013.

PITALUA, E. et al. Antioxidative activity of microcapsules with beetroot juice using gum Arabic as wall material. **Food and Bioproducts Processing**, v. 88, n. 2, p. 253-258, 2010.

PRUDENCIO, I. D. et al. Petit suisse manufactured with cheese whey retentate and application of betalains and anthocyanins. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, n. 5, p. 905-910, 2008.

RAVICHANDRAN, K. et al. Impact of processing of red beet on betalain content and antioxidant activity. **Food Research International**, v. 50, n. 2, p. 670-675, 2013.

RÉ, M. I. Microencapsulation by spray drying. **Drying Technology**, v. 16, n. 6, p. 1195-1236, 1998.

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

RESENDE, G. M.; CORDEIRO, G. G. **Uso da Água Salina e Condicionador de Solo na Produtividade de Beterraba e Cenoura no Semi-Árido do Submédio São Francisco**. EMBRAPA, C. T. O. L. Pernambuco 2007.

RIGHETTO, A. M.; NETTO, F. 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.

ROBERT, P. et al. Encapsulation of polyphenols and anthocyanins from pomegranate (*Punica granatum*) by spray drying. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 45, n. 7, p. 1386-1394, 2010.

ROCCIA, P. et al. Influence of spray-drying operating conditions on sunflower oil powder qualities. **Powder Technology**, v. 254, p. 307-313, 2014.

ROCHA, G. A.; FÁVARO-TRINDADE, C. S.; GROSSO, C. R. F. Microencapsulation of lycopene by spray drying: characterization, stability and application of microcapsules. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 1, p. 37-42, 2012.

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

ROSENBERG, M.; KOPELMAN, I. J.; TALMON, Y. A scanning electron microscopy study of microencapsulation. **Journal of Food Science**, v. 50, n. 1, p. 139-144, 1985.

SANTOS, A. B.; FÁVARO-TRINDADE, C. S.; GROSSO, C. R. F. Preparo e caracterização de microcápsulas de oleoresina de páprica obtidas por atomização. **Ciênc. Tecnol. Aliment**, v. 25, n. 2, p. 322-326, 2005.

SARRATE, R. et al. Modification of the morphology and particle size of pharmaceutical excipients by spray drying technique. **Powder Technology**, v. 270, p. 244-255, 2015.

SCHIFFMAN, H. R. **Sensation and Perception. An Integrated Approach**. 4. New York: John Wiley & Sons, 1996.

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

SILVA, M. A.; SOBRAL, P. J. A.; KIECKBUSCH, T. G. State diagrams of freeze-dried camu-camu (*Myrciaria dubia* (HBK) Mc Vaugh) pulp with and

without maltodextrin addition. **Journal of Food Engineering**, v. 77, n. 3, p. 426-432, 2006.

SILVA, P. I. et al. Parameter optimization for spray-drying microencapsulation of jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba*) peel extracts using simultaneous analysis of responses. **Journal of Food Engineering**, v. 117, n. 4, p. 538-544, 2013.

SOUZA, R. J. et al. **Cultura da beterraba (Cultivo convencional e Cultivo orgânico)**. Lavras: 2003. 37

SOUZA, V. B. et al. Effect of spray drying on the physicochemical properties and color stability of the powdered pigment obtained from vinification byproducts of the Bordo grape (*Vitis labrusca*). **Food and Bioproducts Processing**, v. 93, p. 39-50, 2015.

SPADA, J. C. et al. Study on the stability of β -carotene microencapsulated with pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) starch. **Carbohydrate polymers**, v. 89, n. 4, p. 1166-1173, 2012.

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

STINTZING, F. C. et al. Color, betalain pattern, and antioxidant properties of cactus pear (*Opuntia* spp.) clones. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 2, p. 442-451, 2005.

STINTZING, F. C.; TRICHTERBORN, J.; CARLE, R. Characterisation of anthocyanin–betalain mixtures for food colouring by chromatic and HPLC-DAD-MS analyses. **Food Chemistry**, v. 94, n. 2, p. 296-309, 2006.

STONE, H.; SIDEL, J. **Sensory Evaluation Practices**. 3^a ed. New York: Academic Press, 2004.

TACO. TABELA BRASILEIRA DE COMPOSIÇÃO DOS ALIMENTOS. 2011. Disponível em: < www.unicamp.br/nepa/taco/ >. Acesso em: 20 de julho de 2016.

TELIS, V. R. N.; MARTÍNEZ-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.

TELIS, V. R. N.; MARTÍNEZ-NAVARRETE, N. Application of compression test in analysis of mechanical and color changes in grapefruit juice powder as related to glass transition and water activity. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, n. 5, p. 744-751, 2010.

TELIS, V. R. N.; SOBRAL, P. J. A. Glass transitions and state diagram for freeze-dried pineapple. **LWT-Food Science and Technology**, v. 34, n. 4, p. 199-205, 2001.

TONON, R. V. **Secagem por atomização do suco de açaí: influência das variáveis de processo, qualidade e estabilidade do produto**. 2009. 212 (Doutorado). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

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

TONON, R. V.; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Influência da temperatura do ar de secagem e da concentração de agente carreador sobre as propriedades físico-químicas do suco de açaí em pó. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 2, p. 444-450, 2009.

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

TUYEN, C. K.; NGUYEN, M. H.; ROACH, P. D. Effects of spray drying conditions on the physicochemical and antioxidant properties of the Gac (*Momordica cochinchinensis*) fruit aril powder. **Journal of Food Engineering**, v. 98, n. 3, p. 385-392, 2010.

VÁSQUEZ, C. et al. State diagram, sorption isotherm and color of blueberries as a function of water content. **Thermochimica Acta**, v. 570, p. 8-15, 2013.

VERGARA, C. et al. Microencapsulation of pulp and ultrafiltered cactus pear (*Opuntia ficus-indica*) extracts and betanin stability during storage. **Food Chemistry**, v. 157, p. 246-251, 2014.

VOLP, A. C. P.; RENHE, I. R. T.; STRINGUETA, P. C. Pigmentos naturais bioativos. **Alimentos e Nutrição Araraquara**, v. 20, n. 1, p. 157-166, 2009.

WANG, H.; ZHANG, S.; CHEN, G. Glass transition and state diagram for fresh and freeze-dried Chinese gooseberry. **Journal of Food Engineering**, v. 84, n. 2, p. 307-312, 2008.

ZUANON, L. A. C.; MALACRIDA, C. R.; TELIS, V. R. N. Production of turmeric oleoresin microcapsules by complex coacervation with gelatin–gum Arabic. **Journal of Food Process Engineering**, v. 36, n. 3, p. 364-373, 2013.

APÊNDICE A

PREPARO DA SOLUÇÃO DE MACLLVAINE

A solução tampão de Macllvaine (Fosfato dissódico – ácido cítrico) foi preparado segundo Morita e Assumpção (2007). Para tal, foram utilizados os seguintes materiais:

- Fosfato dissódico (Na_2HPO_4)
- Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)
- Água destilada

Foram preparadas duas soluções:

1. Solução de ácido cítrico 0,1M: foram dissolvidos 21,008 g de ácido cítrico em água destilada em um balão volumétrico de 1L e completou-se o volume.
2. Solução de fosfato dissódico 0,2M: foram dissolvidos 35,628 g de fosfato dissódico em água destilada em um balão volumétrico de 1L e completou-se o volume.

As soluções foram preparadas a cada análise, sempre se conferindo o pH. Para cada novo experimento foi preparada uma nova solução tampão.

Para obter o pH desejado as soluções foram misturadas nos volumes conforme a tabela a seguir:

pH	Solução Na ₂ HPO ₄ 0,2M (mL)	Solução C ₆ H ₈ O ₇ 0,1M (mL)	pH	Solução Na ₂ HPO ₄ 0,2M (mL)	Solução C ₆ H ₈ O ₇ 0,1M (mL)
2,2	0,40	19,60	5,2	10,72	9,28
2,4	1,24	18,76	5,4	11,15	8,85
2,6	2,18	17,82	5,6	11,60	8,40
2,8	3,17	16,83	5,8	12,09	7,91
3,0	4,11	15,89	6,0	12,63	7,37
3,2	4,94	15,06	6,2	13,22	6,78
3,4	5,70	14,30	6,4	13,85	6,15
3,6	6,44	13,56	6,6	14,55	5,45
3,8	7,10	12,90	6,8	15,45	4,55
4,0	7,71	12,29	7,0	16,47	3,53
4,2	8,28	11,72	7,2	17,39	2,61
4,4	8,82	11,18	7,4	18,17	1,83
4,6	9,35	10,65	7,6	18,73	1,27
4,8	9,86	10,14	7,8	19,15	0,85
5,0	10,30	9,70	8,0	19,45	0,55

Referência

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Manual de Soluções, reagentes e solventes**. Blucher: 2º Ed. 2007, 724p.