



XXV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos

Alimentação: a árvore que sustenta a vida

X CIGR Section IV International Technical Symposium

Food: the tree that sustains life

24 a 27 de outubro de 2016 • FAURGS • GRAMADO/RS

AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE MICROCÁPSULAS DE ÓLEO DE PEQUI EM MATRIZES DE GOMA DE CAJUEIRO E QUITOSANA POR COACERVAÇÃO COMPLEXA

L.C. da Silva¹, M.A. Nascimento¹, C.R. Alves², L.G. Mendes³, R.F. Furtado⁴, A.L.H. Cardoso²

1 - Mestranda em Recursos Naturais – Universidade Estadual do Ceará, Centro de Ciência e Tecnologia – CEP: 60.714-903 – Fortaleza – CE – Brasil, Telefone: (85) 31019766 – e-mail: (luanacarvalho@hotmail.com); (mariliabio@hotmail.com)

2 - Departamento de Química - Universidade Estadual do Ceará, Centro de Ciência e Tecnologia – CEP: 60.714-903 – Fortaleza – CE – Brasil, Telefone: (85) 31019766 – e-mail: (carlucio.alves@uece.br); (andre.herzog@uece.br)

3 - Doutoranda em Biotecnologia (Renorbio) – Universidade Estadual do Ceará – CEP: 60740-000 – Fortaleza-CE – Brasil, Telefone (85) 33669230 – e-mail: (luanagmendes@gmail.com)

4 - Embrapa Agroindústria Tropical – Departamento de Embalagens de Alimentos - CEP: 60.511-110 – Fortaleza – CE – Brasil, Telefone: (85) 33917100 – e-mail: (roselayne.furtado@embrapa.br)

RESUMO – A goma de cajueiro (GC), por possuir propriedades semelhantes à goma arábica, tem um grande potencial econômico. Neste trabalho foi realizada uma avaliação da formação de microcápsulas de óleo de pequi, tendo como material de parede a GC/quitosana (QT), utilizando o método de coacervação complexa, e como comparativo, foi realizada também a avaliação utilizando goma arábica/QT. Na primeira parte do trabalho foi realizado um estudo do processo de coacervação, ainda sem o óleo, com o objetivo de definir a proporção e o pH que seriam mais apropriados para a formação das microcápsulas, através de análises de potencial zeta, espectrofotometria e rendimento. Por fim, foi realizada a avaliação da formação das microcápsulas com o óleo de pequi por meio de análise de microscopia óptica, tamanho de partícula e rendimento. Conclui-se que a matriz GC/QT foi adequada para o encapsulamento do óleo de pequi usando o método de coacervação complexa.

ABSTRACT – The cashew gum (CG) for having properties similar to gum arabic has a considerable economic potential. In this work was realized an evaluation of formation of pequi oil microcapsules, having GC/chitosan (CT) as wall material and using the complex coacervation method. A comparison was established with gum arabic/CT. In the first part of the work was realized a study of the coacervation process without the oil, with the aim of to define the proportion and pH most appropriate for the formation of microcapsules. The analysis were zeta potential, spectrophotometry, and yield. Finally, the evaluation of the formation of microcapsules was realized with pequi oil by optical microscopy, particle size, and yield. In the conclusion, GC/QT matrix was adequate for the encapsulation of pequi oil using the complex coacervation method.

PALAVRAS-CHAVE: goma de cajueiro, coacervação complexa, óleo de pequi

KEYWORDS: cashew gum, complex coacervation, pequi oil



1. INTRODUÇÃO

A coacervação complexa consiste na interação entre dois polímeros de cargas opostas, onde um complexo entre esses polímeros é formado ao redor de partículas do material ativo, levando à formação de micropartículas (Alvim, 2005; Zuanon et al., 2013). É um método de microencapsulamento eficiente devida as possibilidades de liberação controlada baseada no estresse mecânico, temperatura ou liberação modulada (Goiun, 2004). É geralmente utilizada para encapsular óleos aromáticos, protegendo da volatilização, oxidação, umidade e altas temperaturas (Nori et al., 2011; Ducelet et al., 2004).

Polissacarídeos são bastante utilizados como material de parede para microcápsulas. Goma arábica é um dos mais empregados na indústria de alimentos apesar do alto custo e problemas de disponibilidade, assim, a busca por substitutos totais ou parciais para a goma arábica tem sido incentivada (Azeredo, 2005). Dentre os substitutos da goma arábica, está a goma de cajueiro devido suas características semelhantes e ser um co-produto da cadeia produtiva do caju ainda sem valor agregado. Goma de cajueiro é um heteropolissacarídeo constituído de uma cadeia principal de D-galactose (72%) com ramificação de D-glucose (14%), arabinose (4,6%), ramnose (3,2%) e ácido glucurônico (4,7%) (de Paula e Rodrigues, 1995; de Paula et al., 1998). Aplicações envolvendo este polissacarídeo poderia fortalecer a cajucultura e trazer benefícios socioeconômicos a região produtora (Cunha et al. 2009).

Outro polissacarídeo de grande abundância é a quitosana obtida principalmente a partir da desacetilação da quitina. Devido às características, tais como: atoxicidade, hidrofobicidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade e atividade antimicrobiana, a quitosana vem sendo empregada na preparação de filmes, géis, microcápsulas/microesferas, sendo designadas para diversos fins em áreas tecnológicas, como por exemplo, a biotecnológica, de cosméticos e de processamento de alimentos (Filho et al., 2007).

O pequi é um fruto produzido na região do cerrado brasileiro, importante fonte de vitaminas A e E. A partir da polpa e da amêndoa do fruto é extraído um óleo que apresenta grande versatilidade quanto ao seu uso, com aplicações que vão da culinária regional até a indústria cosmética, para a produção de sabonetes e cremes (Pianovski et al., 2008). O óleo da polpa também possuem efeitos anti-inflamatórios, (Oliveira et al., 2007; Miranda-Vilela et al., 2009) e influência sobre a pressão arterial (Miranda-Vilela et al., 2009). O óleo é sensível às altas temperaturas, à presença de oxigênio, luz, metais, meios ácidos, atividade de água, enzimas e metaloproteínas (O'Brien, 2004), sendo desejável o uso de métodos de encapsulamento para uma maior proteção.

O presente trabalho teve o objetivo de avaliar a formação de microcápsulas do óleo de pequi usando como material de parede a goma de cajueiro/quitosana por coacervação complexa.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

O exsudato, coletado de plantas de cajueiro do Campo Experimental de Pacajus pertencente a Embrapa Agroindústria Tropical (Fortaleza, Brasil). O material foi triturado e em seguida, passou por diversos processos de solubilização, filtração, precipitação em etanol e secagem, conforme descrito por Porto et al. (2014). A goma arábica foi adquirida da JB Química Indústria e Comércio LTDA e a quitosana da Sigma-Aldrich.

2.2 Determinação da Concentração das Matrizes Encapsulantes

Foram preparadas soluções de goma de cajueiro 1% (p/v) e quitosana 1% (2% em ácido acético v/v) para análise do potencial zeta em função do pH (de 3,5 a 5,5). A partir dos resultados da



análise do potencial zeta foi estimada a proporção de cada polímero e pH para a formação das microcápsulas (goma de cajueiro/quitosana) conforme procedimento utilizado por Prata e Grosso (2015). Goma arábica 1% (p/v) foi utilizada como controle nos experimentos em substituição a goma de cajueiro.

2.3 Avaliação do Processo de Coacervação

Emulsões foram preparadas a partir de 100 mL de solução de quitosana (2% ácido acético v/v) homogeneizada em ultra turrax por 3 minutos a 10000 rpm. Em seguida, adicionou-se 100 mL da solução de goma de cajueiro e realizou-se a homogeneização por 3 minutos a 10000 rpm em ultra turrax. Por conseguinte, foi adicionada 400 mL de água e homogeneização em ultra turrax. Após ajuste de pH, a solução foi submetida a refrigeração overnight para a precipitação dos coacervados. A solução foi submetida à análises de espectrofotometria, potencial zeta e rendimento. As análises foram realizadas em triplicata e submetidas a análise de variância (ANOVA).

Espectrofotometria: A análise espectrofotométrica foi realizada antes e após a coacervação no comprimento de onda de 200 nm a fim de avaliar a variação da turbidez da solução.

Potencial zeta: A medição do potencial zeta foi realizada utilizando o instrumento de espalhamento de luz laser Malvern 3000 Zetasizer NanoZS, (Malverne Instruments, UK).

Rendimento: Após o processo de formação dos coacervados, a amostra foi centrifugada (10000rpm por 10min à 25°C) e seca a 105°C. O rendimento foi calculado a partir da fórmula $R = \frac{mi}{m0} \times 100$, onde R é o rendimento em porcentagem, mi é o valor em gramas da massa seca e m0 é o valor em gramas da massa inicial (massa da goma + massa da quitosana).

2.4 Formação das Microcápsulas com Óleo de Pequi

A partir das condições otimizadas para o processo de coacervação, preparou-se 100 mL de solução da goma de cajueiro homogeneizada em ultra turrax 10000 rpm por 3 minutos; e em seguida adicionou-se óleo de pequi nas concentrações de 0,5g, 0,75g, 1g, 2g e 2,5g e homogeneização em ultra turrax por 3 minutos. Na sequência, 100 mL da quitosana (2% ácido acético v/v) foi homogeneizada em ultra turrax 10000 rpm por 3 minutos; por fim adicionou-se 400 mL de água à solução e homogeneizou-se mais uma vez em ultra turrax. O pH da mistura foi ajustado e a solução foi refrigerada por 24 horas para precipitação. Após a precipitação foi analisado o tamanho de partícula, microscopia óptica e rendimento. As análises foram realizadas em triplicata e submetidas à análise de variância (ANOVA) com 95% de intervalo de confiança.

Análise de Rendimento: Após o processo de formação dos coacervados, a amostra foi centrifugada (10000rpm por 10min à 25°C) e seca a 105°C. O rendimento foi calculado a partir da fórmula $R = \frac{mi}{m0} \times 100$, onde R é o rendimento em porcentagem, mi é o valor em gramas da massa seca e m0 é o valor em gramas da massa inicial (massa da goma + massa da quitosana + massa do óleo).

Análise de Microscopia: Os coacervados foram observados em microscópio óptico Zeiss para avaliação da formação das microcápsulas.

Análise de tamanho de partícula: O tamanho das microcápsulas foi realizado usando instrumento de espalhamento de luz laser Malvern 3000 Zetasizer NanoZS, (Malverne Instruments, UK).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Determinação das Concentrações das Matrizes Encapsulantes

Um das metodologias utilizadas para a determinação das concentrações das matrizes encapsulantes é a avaliação da carga dos polissacarídeos. A medição dessa carga é realizada pelo



potencial zeta em diferentes faixas de pH. A tabela 1 indica a distribuição entre as cargas de cada polissacarídeo

Tabela 1: Medida do potencial zeta (mV) das soluções de goma de cajueiro (1% p/v), goma arábica (1% p/v) e quitosana (1% p/v e 2% ácido acético v/v).

pH	Tratamentos/ Potencial zeta (mV)		
	Goma de cajueiro	Goma arábica	Quitosana
3,5	----	-14,23	91,47
4,0	3,11	-16,40	72,90
4,5	-2,09	-21,07	45,76
5,0	-1,55	-21,80	42,73
5,5	2,72	-23,17	46,00

Avaliando as cargas de goma de cajueiro e quitosana, nas faixas de 4,5 e 5,0 podem ocorrer interações eletrostáticas entre os polissacarídeos com cargas opostas, nas proporções de 22:1 e 28:1 em pH 4,5 e pH 5,0, respectivamente. As Interações entre a goma de arábica e quitosana podem ocorrer em todas as faixas de pH utilizada, mas dessas foi escolhida apenas duas, a de pH 3,5 com a proporção de 6:1 e a de pH 4,0 com a proporção de 4:1, pois, de acordo com Butstraen e Salün (2014) é nessa faixa de pH que ocorre maior atração eletrostática.

2.2 Estudo do Processo de Coacervação

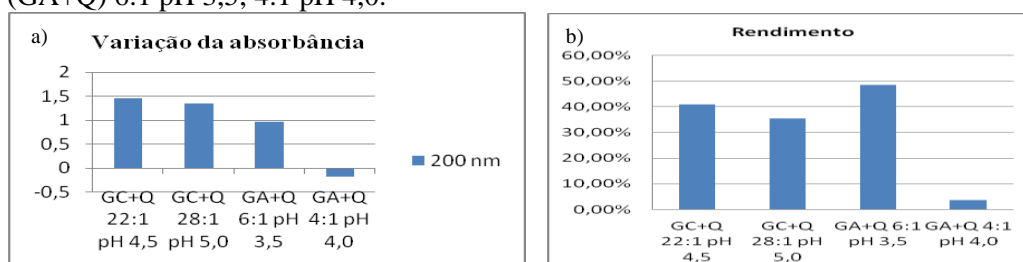
Após escolhidas as concentrações das matrizes encapsulantes, foi realizado o processo de coacervação, ainda sem o óleo, a fim de escolher apenas umas das concentrações para ser usada posteriormente no encapsulamento do óleo de pequi. Para uma melhor formação dos coacervados, o potencial zeta deveria ser próximo a zero, pois nessa condição a solução está propícia a precipitação.

Análise do potencial zeta de cada proporção de coacervado foi realizada e o resultado está indicado na Tabela 2. Análise de variância dos valores de potencial zeta das proporções de goma de cajueiro/quitosana não indicou diferença significativa. Contudo, no caso da goma arábica/quitosana a diferença entre os resultados foi bastante significativa ($F= 31,84$), sendo o melhor resultado obtido para a proporção 6:1 em pH 3,5.

Tabela 2: Média dos valores do potencial zeta da goma de cajueiro/quitosana e da goma arábica/quitosana.

Tratamentos	Potencial zeta (mV)
Goma de cajueiro/quitosana 22:1 pH 4,5	3,16±2,63
Goma de cajueiro/quitosana 28:1 pH 5,0	3,38±1,64
Goma arábica/quitosana 6:1 pH 3,5	2,93±1,59
Goma arábica/quitosana 4:1 pH 4,0	24,86±6,54

Figura 1: Medidas das a) análises da turbidez realizada através da variação da absorvância lida antes e após a formação do coacervado e b) rendimentos dos coacervados, em porcentagem, secos à 105 °C, da goma de cajueiro/quitosana (GC+Q) 22:1 pH 4,5; 28:1 pH 5,0 e da goma arábica/quitosana (GA+Q) 6:1 pH 3,5; 4:1 pH 4,0.





Os resultados obtidos a partir das análises espectrofotométricas e rendimento (figura 1) confirmam as melhores condições para formação do coacervado de goma de cajueiro/quitosana 22:1 pH 4,5 e goma arábica/quitosana 6:1 pH 3,5. Sendo assim, estas condições foram escolhidas para o microencapsulamento do óleo de pequi.

2.3 Formação das microcápsulas com o óleo de pequi

Para cada tratamento, goma de cajueiro/quitosana e goma arábica/quitosana, foi realizado o microencapsulamento nas concentrações do óleo de 0,5g, 0,75g, 1,0g, 2,0g e 2,5g. Na caracterização das microcápsulas foram realizadas análises de tamanho de partícula, rendimento (tabela 3) e microscopia óptica.

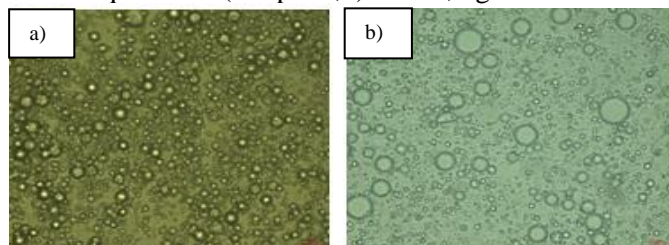
Análise de variância de tamanho de partícula de goma de cajueiro/quitosana e goma arábica/quitosana não mostraram efeito significativo para a variação de concentração de óleo. Os resultados da análise de tamanho de partícula ficaram todos dentro dos parâmetros de microcápsulas conforme Baker (1986).

Tabela 03: Rendimento e tamanho de partícula após o microencapsulamento do óleo de pequi.

Tratamentos	Rendimento (em %)	Tamanho de partícula (d.nm)
GC + Q 22:1 pH 4,5 0,5g de óleo	51,19±5,72	5716±474
GC + Q 22:1 pH 4,5 0,75g de óleo	42,91±5,99	6298±1332
GC + Q 22:1 pH 4,5 1,0g de óleo	45,34±3,89	5106±1160
GC + Q 22:1 pH 4,5 2,0g de óleo	43,60±14,26	6004±2204
GC + Q 22:1 pH 4,5 2,5g de óleo	50,73±16,04	5330±488
GA + Q 6:1 pH 3,5 0,5g de óleo	46,42±15,08	2625±531
GA + Q 6:1 pH 3,5 0,75g de óleo	34,80±5,24	2611±473
GA + Q 6:1 pH 3,5 1,0g de óleo	33,45±21,44	3653±1440
GA + Q 6:1 pH 3,5 2,0g de óleo	46,35±12,76	2720±651
GA + Q 6:1 pH 3,5 2,5g de óleo	35,41±3,52	3412±432

O rendimento do coacervado pode ser afetado pelas condições do processo de coacervação (concentrações e pH), no entanto, nas condições avaliadas não houve diferença significativa entre os tratamentos. Então, para análise de microscopia óptica (Figura 2) foi escolhido para representar a formação das microcápsulas a quantidade de 2,0 g de óleo de pequi. As partículas esféricas representadas na micrografia comprovaram a formação das microcápsulas de óleo de pequi feitas pelo processo de coacervação complexa.

Figura 2: Microscopia óptica das microcápsulas produzidas por coacervação complexa (aumento de 40x, barra representativa 20µm) de a) goma de cajueiro/quitosana (22:1 pH 4,5) e b) goma arábica/quitosana (6:1 pH 4,5) com 2,0 g de óleo cada.



4. CONCLUSÕES

Conclui-se que a matriz goma de cajueiro e quitosana foi adequada para o encapsulamento do óleo de pequi usando o método de coacervação complexa, tendo como comparativo a matriz de goma arábica e quitosana, podendo ser uma alternativa de uso da goma arábica.



5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alvim, I. D. (2005). *Produção e caracterização de micropartículas obtidas por spray drying e coacervação complexa e seu uso para alimentação de larvas de peixes*. (Tese de doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- Azeredo, H. M. C. (2005). Encapsulação: aplicação à tecnologia de alimentos. *Alimentos e Nutrição*, 16(1), 89-97.
- Baker, R. (1986) Controlled release of biologically active agents. New York: John Wiley & Sons, p. 206-214.
- Butstraen, C., Salaün, F. (2014) Preparation of microcapsules by complex coacervation of gum arabic and chitosan. *Carbohydrate polymers*, 99, 608–616.
- Cunha, P. L. R., Paula, R. C. M., Feitosa, J. P. A. (2009). Polissacarídeos da biodiversidade brasileira: uma oportunidade de transformar conhecimento em valor econômico. *Química nova*, 32(3), 649–660.
- De Paula, R. C. M., Rodrigues, J. F. (1995). Composition and rheological properties of cashew tree gum, the exudate polysaccharide from *Anacardium occidentale* L. *Carbohydrate Polymers*, 26(3), 177-181.
- De Paula, R. C. M., Heatley, F., Budd, P. M. (1998). Characterization of *Anacardium occidentale* exudate polysaccharide. *Polymer International*, 45(1), 27-35.
- Filho, S. P. C., Cardoso, M. B., Signini, R. (2007). Propriedades e aplicações de quitosana. *Revista de Processos Químicos*, 2, 9-20.
- Ducel, V., Richard, J., Saulnier, P., Popineau, Y., Boury, F. (2004). Evidence and characterization of complex coacervates containing plant proteins: application to the microencapsulation of oil droplets. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 232(2-3), 239-247.
- Gouin, S. (2004). Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. *Trends in food science and technology*, 15(7-8), 330–347.
- Miranda-Vilela, A. L., Pereira, L. C. S., Gonçalves, C. A., Grisolia, C. K.. (2009). Pequi fruit (*Caryocar brasiliense* camb.) pulp oil reduces exercise-induced inflammatory markers and blood pressure of male and female runners. *Nutrition research*, 29(12), 850–858.
- Nori, M. P., Favaro-Trindade, C. S., Alencar, S. M., Thomazini, M., Balieiro, J. C. C., Castillo, C. J. C. (2011). Microencapsulation of propolis extract by complex coacervation. *LWT - Food science and Technology*, 44(2), 429-435.
- O'Brien, R. D. (2004). *Fats and oils: formulating and processing for applications*. (2. ed) London: Crc Press.
- Oliveira, I. G., Cartaxo, S. L., Silva, M. A. P. (2007). Plantas Medicinais Utilizadas na Farmacopéia Popular em Crato, Juazeiro e Barbalha (Ceará, Brasil). *Revista Brasileira de Biociências*, 5(1), 189-91.
- Pianovski, A. R., Vilela, A. F. G., Silva, A. A. S., Lima, C. G., Silva, K. K., Carvalho, V. F. M., Musis, C. R., Machado, S. R. P., Ferrari, M. (2008). Uso do óleo de pequi (*Caryocar brasiliensis*) em emulsões cosméticas: desenvolvimento e avaliação da estabilidade física. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, 44(2), 249-259.
- Prata, A. S., Grosso, C. R. F. (2015). Production of microparticles with gelatin and chitosan. *Carbohydrate polymers*, 116, 292–299.
- Porto, B. C., Augusto, P. E. D., Cristianini, M. A. (2014). Comparative study between technological properties of cashew tree gum (*Anacardium occidentale* L.) emulsifying properties. *LWT. Food Science Technology*, 59, 1325-1331.
- Zuano, L. A. C., Malacrida, C. R., Telis, V. R. N. (2013). Production of turmeric oleoresin microcapsules by complex coacervation with gelatin–gum arabic. *Journal of Food Process Engineering*, 36, 364-373.