

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ENCAPSULAÇÃO POR GELIFICAÇÃO IÔNICA E *SPRAY DRYING* DE UM  
CONCENTRADO RICO EM LICOPENO OBTIDO A PARTIR DA  
MELANCIA

Gessica Lira Angelim Sampaio

Rio de Janeiro  
2018



ENCAPSULAÇÃO POR GELIFICAÇÃO IÔNICA E *SPRAY DRYING* DE UM  
CONCENTRADO RICO EM LICOPENO OBTIDO A PARTIR DA  
MELANCIA

Gessica Lira Angelim Sampaio

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências de Alimentos do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

Orientadora: Dr<sup>a</sup>. Renata Valeriano Tonon  
Co-orientadora: Dr<sup>a</sup> Flávia dos Santos Gomes  
Co-orientador: Dr. Alexandre Guedes Torres

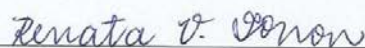
Rio de Janeiro  
Março/2018

Gessica Lira Angelim Sampaio

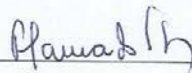
ENCAPSULAÇÃO POR GELIFICAÇÃO IÔNICA E *SPRAY DRYING* DE UM  
CONCENTRADO RICO EM LICOPENO OBTIDO A PARTIR DA MELANCIA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa  
de Pós-graduação em Ciências de Alimentos do Instituto  
de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro,  
como parte dos requisitos necessários à obtenção do título  
de Mestre em Ciência de Alimentos.

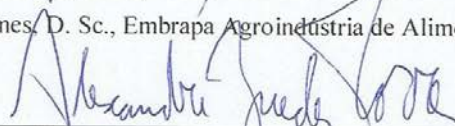
Aprovada em 16 de março de 2018.



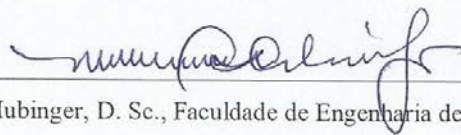
Renata Valeriano Tonon, D. Sc., IQ – UFRJ/Embrapa Agroindústria de Alimentos  
(Orientadora)



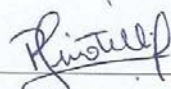
Flávia dos Santos Gomes, D. Sc., Embrapa Agroindústria de Alimentos (Co-Orientadora)



Alexandre Guedes Torres, D. Sc., IQ – UFRJ (Co-Orientador)



Miriam Dupas Hubinger, D. Sc., Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP  
(Membro Titular)



Priscilla Vanessa Finotelli, D. Sc., Faculdade de Farmácia – UFRJ (Membro Titular)

S192

Sampaio, Gessica Lira Angelim

Encapsulação por gelificação iônica e *spray drying* de um concentrado rico em licopeno obtido a partir da melancia / Gessica Lira Angelim Sampaio.– Rio de Janeiro: UFRJ, 2018.

105 f.

Orientadora: Renata Valeriano Tonon.

Coorientadores: Flávia dos Santos Gomes e Alexandre Guedes Torres.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós Graduação em Ciência de Alimentos, 2018.

1. Melancia. 2. Licopeno. 3. Encapsulação. 4. Gelificação iônica. 5. *Spray Drying*. I. Tonon, Renata Valeriano, orient. II. Gomes, Flávia dos Santos, coorient. III. Torres, Alexandre Guedes, coorient. IV. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos. V. Título.

CDD 547

*Dedico este trabalho a minha família que  
esteve ao meu lado me dando calma e coragem.*

## AGRADECIMENTOS

À Deus, autor da minha vida, por me conceder esta oportunidade de grande aprendizado, pela saúde e sabedoria que foi fundamental para eu conduzir todas as atividades.

À minha família, em especial meus pais, que me amam incondicionalmente e sempre me orientaram nas escolhas da vida, investindo bastante na minha educação. Aos meus irmãos, Alysson e Vanessa, por todo incentivo e carinho.

Ao meu querido esposo, Eduardo, que esteve tão perto de mim durante toda essa fase, me dando todo apoio, conselhos e segurança nos momentos mais difíceis.

Aos meus sogros, que nunca me negaram ajuda, e foram à extensão dos meus pais aqui no Rio de Janeiro. E à Liliane, por todas as mensagens de encorajamento e carinho.

À minha orientadora, Renata Tonon, que sempre foi tão solícita e paciente, me orientando em cada detalhe que precisava. E à co-orientadora, Flávia Gomes, que sempre esteve a minha disposição, contribuindo com ótimos conselhos e idéias.

À toda equipe da cromatografia líquida da Embrapa, que me concederam a oportunidade de realizar a maioria das análises no laboratório e sempre estiveram dispostos a me ajudar.

Aos técnicos e analistas das Plantas e ASA, Agnelli Oliveira, Ana Paula, Luís Fernando, Erika Fraga, Sérgio Pontes, Wiliam Ferreira, Sidney Pacheco, Mariana Mattos e Neuri Menezes, que estiveram presentes no laboratório, orientando em cada dúvida nas análises e processos.

À Prof<sup>a</sup> Verônica Calado, que me possibilitou realizar a análise termogravimétrica em seu laboratório e à técnica Rosana Gouveia, pela sua gentileza.

Às amigas que formei durante o mestrado, Karen, Náiali, Yineth, Caroline Coelho, Pâmela, Elizabete, Allien, Aline, Gabriela, Carol Beres, por compartilharmos conhecimentos, momentos de descontração e por se preocuparem comigo.

Às minhas amigas irmãs, Quezia, Rafaela, Aline, Nádja e Natália, que mesmo distantes fisicamente, me apoiaram e oraram por mim.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para execução e suporte deste trabalho.

Por fim, à Capes, pelo auxílio financeiro durante os dois anos de mestrado.

*“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos”.*

*(Isaac Newton)*

## RESUMO

A melancia é uma excelente fonte de licopeno, carotenoide conhecido por seu alto poder antioxidante, porém altamente sensível a altas temperaturas e à presença de oxigênio. A encapsulação surge como alternativa, visando o aumento da estabilidade deste composto em condições adversas de processamento e estocagem. Este trabalho teve como objetivo estudar a encapsulação de um concentrado rico em licopeno obtido a partir do suco de melancia, pelos processos de gelificação iônica e *spray drying*. Para o primeiro processo, foram utilizados alginato ou pectina amidada como agentes encapsulantes, e para o segundo, maltodextrina ou sua mistura com o amido modificado Capsul<sup>®</sup>. Além da caracterização física e térmica (distribuição de tamanho, morfologia e análise termogravimétrica), avaliou-se a retenção de licopeno nas partículas produzidas por gelificação iônica, quando submetidas a diferentes tratamentos térmicos (60°C e 90°C) e pHs (2, 5, 8) e a estabilidade à estocagem do licopeno nas partículas produzidas pelos dois métodos, em diferentes temperaturas de armazenamento (-10°C, 7°C, 25°C e 40°C). Os processos de gelificação iônica apresentaram retenção máxima (≈ 100%) de licopeno, enquanto os de *spray drying* resultaram em uma retenção de 87 a 91%. As partículas úmidas e secas de alginato e pectina apresentaram alta proteção do licopeno frente às condições de estresse (temperatura e pH) aplicadas. As esferas úmidas de alginato e pectina apresentaram comportamento similar na redução de licopeno durante a estocagem a 7°C, mostrando uma retenção deste carotenoide de 29 e 21%, respectivamente, após 56 dias de armazenamento. As esferas secas de alginato foram mais estáveis que as de pectina, durante o armazenamento nas quatro temperaturas estudadas, e ambas apresentaram uma retenção de licopeno superior a 80% ao final da estocagem. Em relação à encapsulação por *spray drying*, as micropartículas produzidas com maltodextrina + Capsul<sup>®</sup> apresentaram a melhor proteção do licopeno durante a estocagem nas condições estudadas, apesar da considerável degradação do composto nas temperaturas mais elevadas (cerca de 80% ao final da estocagem). As partículas secas obtidas por gelificação iônica foram mais estáveis durante a estocagem nas condições estudadas, do que as processadas por *spray drying*, podendo ser uma alternativa promissora para indústria de alimentos.

Palavras-chave: melancia, licopeno, encapsulação, gelificação iônica, *spray drying*.



## ABSTRACT

Watermelon is an excellent source of lycopene, carotenoid known for its high antioxidant power, but highly sensitive to high temperatures and to the presence of oxygen. Encapsulation is an alternative to increase the stability of this compound under adverse processing and storage conditions. The objective of this work was to study the encapsulation of a lycopene-rich concentrate obtained from watermelon juice, by ionic gelation and spray drying processes. For the first process, sodium alginate or amidated pectin were used as encapsulating agents, and for the second one, maltodextrin or its mixture with the modified starch Capsul<sup>®</sup>. Besides physical and thermal characterization (size distribution, morphology and thermogravimetric analysis), lycopene retention in the particles produced by ionic gelation, when subjected to different thermal treatments (60°C and 90°C) and pHs (2, 5, 8), as well as lycopene storage stability of the particles produced by the two methods, in different temperatures (-10°C, 7°C, 25°C and 40°C), were evaluated. Ionic gelation processes showed maximum lycopene retention ( $\approx 100\%$ ), and while spray drying resulted in a retention of 87 to 91%. The wet and dried particles of alginate and pectin presented high lycopene protection against the stress conditions applied (temperature and pH). The wet beads of alginate and pectin exhibited a similar behavior in the reduction of lycopene during storage at 7 °C, showing retention of this carotenoid of 29 and 21%, respectively, after 56 days of storage. The dried alginate beads were more stable than those of pectin during storage at the four temperatures studied, and both showed lycopene retention higher than 80% at the end of storage. Regarding the encapsulation by spray drying, microparticles of maltodextrin + Capsul<sup>®</sup> showed the best protection of lycopene during storage under the conditions studied, despite considerable degradation has been observed at the higher temperatures (around 80% at the end of storage). The dried lycopene particles obtained by ionic gelation were more stable during storage under the studied conditions, than those processed by spray drying, and could be a promising alternative for the food industry.

Key words: watermelon, lycopene, encapsulation, ionic gelation, *spray drying*.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química dos principais carotenoides no sangue humano. ....	23
Figura 2: Ação do antioxidante sobre radicais livres. ....	25
Figura 3: Morfologia de micropartículas. ....	29
Figura 4: Estrutura dos blocos homopoliméricos M-M (a) G-G (b) e blocos heteropoliméricos M-G-M (c). ....	31
Figura 5: (a) Ligação do Ca <sup>2+</sup> com o resíduo gulurônico, (b) Formação de gel de alginato de cálcio em solução. ....	32
Figura 6: Estrutura química da pectina. ....	32
Figura 7: Modelo "caixa de ovos" da interação Pectina-Ca. ....	33
Figura 8: Esquema do processo de secagem por <i>spray drying</i> . ....	34
Figura 9: Fluxograma geral do plano de trabalho desenvolvido. ....	41
Figura 10: Processamento do suco <i>in natura</i> de melancia. (a) melancias (b) pedaços de melancia após corte e descascamento (c) despulpamento para obtenção do suco. ....	42
Figura 11: Processamento de microfiltração/diafiltração. ....	43
Figura 12: Concentrado de licopeno. ....	43
Figura 13: Processo de encapsulação por gelificação iônica. ....	44
Figura 14: Processo de microencapsulação por <i>Spray Drying</i> . ....	45
Figura 15: Fotografia das esferas de (a) Alginato-Ca e (b) Pectina-Ca. ....	50
Figura 16: Picos cromatográficos de açúcares identificados no suco de melancia <i>in natura</i> . .	53
Figura 17: Picos cromatográficos de açúcares identificados no concentrado de licopeno após a diafiltração. ....	53
Figura 18: Picos cromatográficos de carotenoides identificados no suco de melancia <i>in natura</i> . ....	55
Figura 19: Picos cromatográficos de carotenoides identificados no concentrado de licopeno.	55
Figura 20: Retenção do licopeno no processo de gelificação iônica. ....	57
Figura 21: Distribuição do tamanho de partículas úmidas de alginato contendo concentrado de licopeno. ....	58
Figura 22: Distribuição do tamanho de partículas úmidas de pectina contendo concentrado de licopeno. ....	58
Figura 23: Distribuição do tamanho das esferas de alginato e pectina com concentrado de licopeno. ....	60
Figura 24: Imagem das partículas úmidas de alginato e pectina. ....	62

Figura 25: Imagens MEV das partículas secas de alginato (a) e pectina (b) com aumento de 80x.....	63
Figura 26: Termograma das esferas úmidas e secas de licopeno formuladas com alginato e pectina. ....	64
Figura 27: Resistência do licopeno nas partículas submetidas a diferentes temperaturas. Barras com legendas iguais seguida de letras minúsculas distintas diferem entre si ao nível de 5% de significância ( $p \leq 0,05$ ). Barras com legendas diferentes referentes a cada tratamento seguida de letras maiúsculas distintas diferem entre si ( $p \leq 0,05$ ). ....	67
Figura 28: Estabilidade do licopeno nas partículas submetidas a diferentes pHs. Barras com legendas iguais seguida de letras minúsculas distintas diferem entre si ao nível de 5% de significância ( $p \leq 0,05$ ). Barras com legendas diferentes referentes a cada tratamento seguida de letras maiúsculas distintas diferem entre si ( $p \leq 0,05$ ). ....	68
Figura 29: Estabilidade do licopeno nas partículas úmidas de alginato e pectina estocadas a 7°C. Barras com legendas iguais seguida de letras minúsculas distintas diferem entre si ao nível de 5% de significância ( $p \leq 0,05$ ). Barras com legendas diferentes referentes a cada semana seguida de letras maiúsculas distintas diferem entre si ( $p \leq 0,05$ ). ....	69
Figura 30: Estabilidade do licopeno nas partículas secas de alginato estocadas a -10°C, 7°C, 25°C, 40°C. Barras com legendas iguais seguida de letras minúsculas distintas diferem entre si ao nível de 5% de significância ( $p \leq 0,05$ ). Barras com legendas diferentes referentes a cada semana seguida de letras maiúsculas distintas diferem entre si ( $p \leq 0,05$ ). ....	70
Figura 31: Estabilidade do licopeno nas partículas secas de pectina estocadas a -10°C, 7°C, 25°C, 40°C. Barras com legendas iguais seguida de letras minúsculas distintas diferem entre si ao nível de 5% de significância ( $p \leq 0,05$ ). Barras com legendas diferentes referentes a cada semana seguida de letras maiúsculas distintas diferem entre si ( $p \leq 0,05$ ). ....	71
Figura 32: Distribuição do tamanho das partículas produzidas com MD e MD + Capsul <sup>®</sup> . ...	76
Figura 33: Imagens MEV do pó contendo o concentrado de licopeno encapsulado com maltodextrina ou maltodextrina + amido modificado Capsul <sup>®</sup> , com aumento de 3,0K. ....	78
Figura 34: Termograma das micropartículas de licopeno formuladas MD e MD + AM Capsul <sup>®</sup> .....	78
Figura 35: Estabilidade do licopeno nas micropartículas de MD estocadas a -10°C, 7°C, 25°C, 40°C. Barras com legendas iguais seguida de letras minúsculas distintas diferem entre si ao nível de 5% de significância ( $p \leq 0,05$ ). Barras com legendas diferentes referentes a cada semana seguida de letras maiúsculas distintas diferem entre si ( $p \leq 0,05$ ). ....	81

Figura 36: Estabilidade do licopeno nas micropartículas de MD + Capsul <sup>®</sup> estocadas a -10°C, 7°C, 25°C, 40°C. Barras com legendas iguais seguida de letras minúsculas distintas diferem entre si ao nível de 5% de significância ( $p \leq 0,05$ ). Barras com legendas diferentes referentes a cada semana seguida de letras maiúsculas distintas diferem entre si ( $p \leq 0,05$ ). .....	81
Figura 37: Perfil de carotenoides do pó formulado com MD contendo o concentrado de licopeno obtido por <i>spray drying</i> .....	105
Figura 38: Perfil de carotenoides do pó formulado com MD + Capsul <sup>®</sup> contendo o concentrado de licopeno obtido por <i>spray drying</i> . .....	105

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1: Composição média da melancia.* .....	22
Tabela 2: Caracterização físico-química do suco de melancia <i>in natura</i> e do concentrado de licopeno. ....	52
Tabela 3: Perfil de açúcares contidos no suco de melancia <i>in natura</i> e diafiltrado.....	54
Tabela 4: Perfil de carotenoides contidos no suco de melancia <i>in natura</i> e no concentrado de licopeno. ....	56
Tabela 5: Teor de sólidos totais e licopeno das esferas úmidas e secas de alginato e pectina.	56
Tabela 6: Diâmetro médio ( $D_{50}$ ), <i>span</i> e faixa de diâmetros das partículas úmidas de alginato e pectina. ....	59
Tabela 7: Diâmetro médio ( $D_{50}$ ), <i>span</i> e faixa de diâmetros das partículas secas de alginato e pectina. ....	61
Tabela 8: Eventos térmicos da análise de TGA das esferas de licopeno formuladas com alginato e pectina. ....	64
Tabela 9: Retenção de licopeno nas partículas após 56 dias de armazenamento.....	71
Tabela 10: Teor de sólidos totais e licopeno presente nos pós obtidos por <i>spray drying</i> . ....	74
Tabela 11: Diâmetro médio ( $D_{50}$ ), <i>span</i> e faixa de diâmetros das partículas secas de alginato e pectina. ....	76
Tabela 12: Eventos de decomposição térmica das micropartículas de licopeno formuladas MD e MD + Capsul <sup>®</sup> .....	79
Tabela 13: Retenção de licopeno nas micropartículas obtidas por <i>spray drying</i> após 56 dias de armazenamento. ....	82

**LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS**

ABTS- 2,2'-azinobis(3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico)  
BTM - baixo teor de metoxilas  
CLAE - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência  
DE - dextrose equivalente  
ERO - Espécies reativas de oxigênio  
G - ácido  $\alpha$ -L-gulurônico  
GE - grau de esterificação  
g- grama  
h. – hora  
HCl- ácido clorídrico  
L – litro  
M- molar  
M -  $\beta$ -D-manurônico  
MF/DF- microfiltração/diafiltração  
MD - maltodextrina  
MEV - microscopia eletrônica de varredura  
mg- micrograma  
mL- microlitro  
 $\mu$ - micro  
nm – nanômetro  
NaOH - Hidróxido de sódio  
p/v - peso por volume  
R - Retenção  
rpm- rotação por minuto  
TGA - Análise termogravimétrica  
UV/Vis - ultravioleta e visível  
v/v - volume por volume  
%- por cento  
 $\lambda$  - comprimentos de onda

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	17
2	OBJETIVOS .....	19
2.1	Objetivo geral.....	19
2.2	Objetivos específicos .....	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	20
3.1	MELANCIA.....	20
3.1.1	Aspectos Gerais .....	20
3.1.2	Composição físico-química.....	21
3.2	CAROTENOIDES .....	22
3.2.1	Licopeno.....	23
3.2.1.1	Aspectos gerais.....	23
3.2.1.2	Licopeno e saúde humana .....	24
3.2.1.3	Efeito da temperatura.....	26
3.3	ENCAPSULAÇÃO .....	28
3.3.1	Aspectos gerais.....	28
3.3.2	Gelificação iônica externa.....	29
3.3.3	<i>Spray drying</i> .....	33
3.4	ESTADO DA ARTE .....	36
3.4.1	Gelificação Iônica.....	36
3.4.2	<i>Spray Drying</i> .....	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	40
4.1.1	Matéria-prima.....	40
4.1.2	Membranas .....	40
4.1.3	Agentes encapsulantes .....	40
4.1.4	Plano geral do trabalho .....	40
4.1.5	Preparo do suco de melancia.....	41

4.1.6	Obtenção do concentrado rico em licopeno .....	42
4.1.7	Encapsulação por gelificação iônica.....	43
4.1.8	Encapsulação por <i>Spray drying</i> .....	44
4.1.9	Caracterização do suco <i>in natura</i> de melancia e do concentrado de licopeno .....	45
4.1.9.1	Teor de sólidos solúveis.....	45
4.1.9.2	pH .....	45
4.1.9.3	Acidez total titulável.....	45
4.1.9.4	Capacidade antioxidante .....	46
4.1.9.5	Teor de licopeno .....	46
4.1.9.6	Perfil de carotenoides.....	47
4.1.9.7	Quantificação de açúcares.....	48
4.1.10	Caracterização das esferas produzidas por Gelificação Iônica e <i>Spray Drying</i> 48	
4.1.10.1	Retenção de licopeno .....	48
4.1.10.2	Rendimento do pó.....	48
4.1.10.3	Teor de Licopeno.....	49
4.1.10.4	Sólidos Totais .....	49
4.1.10.5	Tamanho das partículas.....	49
4.1.10.6	Morfologia das partículas.....	50
4.1.10.7	Análise termogravimétrica (TGA).....	50
4.1.11	Resistência à temperatura e ao pH .....	50
4.1.12	Estabilidade a diferentes condições de armazenamento.....	51
4.1.13	Análise estatística.....	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	52
5.1	Caracterização do suco de melancia <i>in natura</i> e do concentrado de licopeno.....	52
5.1.1	Caracterização físico-química .....	52
5.1.2	Identificação e quantificação de açúcares .....	53



5.1.3	Identificação e quantificação dos carotenoides .....	55
5.2	Encapsulação por gelificação iônica.....	56
5.2.1	Teor de sólidos totais, licopeno e eficiência de encapsulação .....	56
5.2.2	Tamanho de partículas .....	57
5.2.3	Morfologia das partículas.....	61
5.2.4	Análise termogravimétrica .....	64
5.2.5	Resistência das partículas obtidas a diferentes temperaturas e pHs .....	67
5.2.6	Estabilidade à estocagem .....	69
5.3	Encapsulação por <i>Spray Drying</i> .....	74
5.3.1	Teor de umidade e retenção de licopeno.....	74
5.3.2	Tamanho de partículas .....	76
5.3.3	Morfologia das partículas.....	77
5.3.4	Análise Termogravimétrica.....	78
5.3.5	Estabilidade das micropartículas armazenadas a diferentes temperaturas.....	80
6	CONCLUSÕES.....	86
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	87
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	88
9	ANEXOS .....	105

## 1 INTRODUÇÃO

A população mundial tem se preocupado cada vez mais com as questões que dizem respeito à saúde, portanto, a indústria de alimentos está constantemente em busca de novos produtos alimentícios contendo compostos bioativos que sejam benéficos à saúde, com pouco ou nenhum ingrediente sintético (DIAS et al., 2015).

A melancia (*Citrullus lanatus*) é uma planta hortícola economicamente importante, sendo consumida principalmente na forma fresca. Esta fruta é composta por citrulina, açúcares, flavonóides e carotenoides, com grande destaque para o licopeno, seu principal componente bioativo, responsável pela cor vermelha de sua polpa (KONG et al., 2017). O licopeno possui propriedades antioxidantes de grande interesse, atuando na remoção do oxigênio singlete (forma mais reativa do oxigênio) e na eliminação de radicais livres (DI MASCIO et al., 1991). Dessa forma, apresenta um efeito positivo à saúde humana, onde seu consumo tem sido associado a uma diminuição ao risco de desenvolver certas doenças, como câncer de próstata, cervical e doença cardíaca coronária, além de atuar no metabolismo do colesterol, agir como anti-inflamatório e inibir a angiogênese tumoral (CLINTON, 1998; PALOZZA et al., 2012; ZU et al., 2014; COSTA-RODRIGUES et al., 2018).

No entanto, devido à presença de um conjunto de ligações duplas em sua estrutura, o licopeno é bastante instável a fatores como oxigênio, luz, calor e umidade, comprometendo seu processamento e estocagem, uma vez que pode sofrer oxidação, que acarreta na perda de sua coloração e atividade funcional (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001; RANVEER et al., 2015).

Nesse sentido, alternativas tecnológicas têm sido propostas para melhor conservação deste composto. Estudos têm demonstrado que a encapsulação aumenta a estabilidade do licopeno quando exposto a condições adversas (ROCHA et al., 2012; CHOUDHARI et al., 2012; GOULA e ADAMOPOULOS, 2012; HA et al., 2015).

Diversos métodos de encapsulação de compostos bioativos têm sido empregados em pesquisas voltadas para alimentos, tais como *spray drying*, *spray cooling/chilling*, gelificação iônica, extrusão, revestimento em leito fluidizado, coacervação, aprisionamento em lipossoma, complexação de inclusão, separação por centrífuga de suspensão, liofilização, cocrystalização e emulsificação (RUTZ et al., 2016; RAY et al., 2016; JANISZEWSKA-TURAK, 2017; MCCLEMENTS, 2017).

A microencapsulação por *spray drying* é o método mais comumente utilizado para alimentos, por sua flexibilidade e economia na operação. Esta técnica se baseia na atomização de um líquido, que entra em contato com o ar quente, ocasionando uma rápida evaporação da água e conseqüentemente a obtenção do produto em pó. As partículas formadas são facilmente dissolvidas em água e apresentam baixo teor de umidade, que favorece a estabilidade do composto ativo contra degradações biológicas e/ou químicas. Além disso, os custos de armazenamento e transporte do produto são minimizados com a redução do volume do material (GHARSALLAOUI et al., 2007; NEDOVIC et al., 2011).

A gelificação iônica é outro método que vem sendo utilizado para encapsular compostos bioativos, devido à facilidade de operação, podendo ser realizada a temperatura ambiente, sem a necessidade de utilização de solventes. Além disso, o composto encapsulado pode ser liberado de forma controlada no trato gastrointestinal. Nesta técnica, os polieletrólitos aniônicos, como alginato, pectina e goma carragena, formam géis insolúveis na presença de íons divalentes, como o cálcio (BUREY et al., 2008; PATIL, 2010).

Em um estudo recente, Oliveira et al. (2016) obtiveram um concentrado rico em licopeno e com baixo teor de açúcares a partir do suco de melancia, e propuseram sua utilização como corante ou antioxidante natural em alimentos. No entanto, estudos posteriores do grupo de pesquisa revelaram que o teor de licopeno presente no concentrado reduziu consideravelmente ao longo da estocagem sob refrigeração.

Diante do exposto, este trabalho visou encapsular o concentrado rico em licopeno obtido por Oliveira et al. (2016), utilizando os processos de gelificação iônica e *spray drying*, almejando à obtenção de partículas estáveis que possam ser aplicadas como ingrediente funcional e/ou corante em alimentos.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo geral a encapsulação de um concentrado rico em licopeno obtido a partir do suco de melancia, pelos processos de gelificação iônica e *spray drying*, utilizando diferentes agentes encapsulantes.

### 2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o suco *in natura* e o concentrado de licopeno quanto ao teor de licopeno, atividade antioxidante, acidez titulável, pH, sólidos solúveis, perfil de carotenoides e perfil de açúcares;
- Encapsular o concentrado de licopeno pelo método de gelificação iônica utilizando os agentes encapsulantes alginato de sódio e pectina;
- Encapsular o concentrado de licopeno por *spray drying*, utilizando maltodextrina e o amido modificado Capsul<sup>®</sup> como agentes encapsulantes;
- Caracterizar as partículas obtidas por gelificação iônica e *spray drying* quanto ao teor de licopeno, umidade, análise termogravimétrica, distribuição do tamanho de partículas e morfologia.
- Avaliar a retenção de licopeno nas partículas produzidas por gelificação iônica, quando submetidas a diferentes tratamentos térmicos e pHs;
- Avaliar a estabilidade à estocagem do licopeno nas partículas produzidas por gelificação iônica e *spray drying*, em diferentes condições de armazenamento.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 MELANCIA

##### 3.1.1 Aspectos Gerais

A família *Cucurbitaceae* apresenta aproximadamente 80 gêneros e mais de 800 espécies, dentre elas a *Citrullus lanatus*, à qual pertence a melancia (ALMEIDA, 2003; LIMA, 2008).

A melancia (*Citrullus lanatus*) é originária da África tropical e chegou ao Brasil na época da escravidão no século XVII, onde se expandiu na região nordeste por escravos africanos (ROMÃO, 2000).

O fruto apresenta grande importância socioeconômica por ser facilmente manejado, cultivado majoritariamente por pequenos agricultores e possuir baixo custo de produção, promovendo uma relevante mão de obra nas regiões rurais do Brasil e, como consequência, geração de renda e empregos (ROCHA, 2010).

O maior produtor de frutas do mundo é a China, seguida da Índia e do Brasil, que apresentaram produção mundial de 250,9, 89,9 e 40,2 milhões de toneladas em 2014, respectivamente. A melancia está entre as frutas mais produzidas mundialmente, e tem apresentado um crescimento contínuo na sua produção no decorrer dos anos (SEAB, 2017).

Segundo a Faostat (2017), a produção mundial de melancia nos anos de 2010, 2014 e 2016 foi de aproximadamente 101, 111 e 117 milhões de toneladas, respectivamente, mostrando um aumento de 13,5% de 2010 para 2016.

No Brasil, a melancia está entre as dez principais frutas mais produzidas, sendo o Rio Grande de Sul a região que mais se destaca com produção de 433.355 toneladas em 2015 (SEBRAE, 2015). Segundo a FAO, 2 milhões de toneladas de melancia foram colhidas em 2016 (FAOSTAT, 2017).

A melancia é uma planta herbácea, rasteira, de ciclo vegetativo anual, podendo ser cultivada em diversos tipos de solos, porém seu desenvolvimento é mais eficaz em solos arenosos, profundos, bem drenados e com presença de nutrientes (ROCHA, 2010).

A melancieira é uma planta de clima tropical apresentando um bom desenvolvimento em clima ameno a quente, com temperatura em torno de 25 a 30°C, em que a germinação ocorre mais rapidamente, favorecendo o aumento de flores femininas que formam as melancias. Esta planta não tolera temperaturas acima de 40°C e nem muito baixas com geadas

e granizo, pois prejudica seu crescimento, formação das flores e conseqüentemente a formação do fruto (PEREIRA et al., 2017).

### 3.1.2 Composição físico-química

A melancia é uma fruta atraente devido às suas características sensoriais como *flavor*, cor, doçura, suculência e por suas propriedades refrescantes.

Os frutos de cucurbitáceas, em geral, apresentam altos teores de água e açúcares. Os açúcares majoritários presentes na melancia são frutose e glicose, mas contém também sacarose e maltose, que se apresentam em menores quantidades. Além disso, possui propriedades hidratantes e diuréticas por ser constituída de 90% de água, contribuindo para a eliminação de resíduos do aparelho digestivo e por ter um potencial laxante, além de apresentar baixo valor calórico (26 kcal/100g de fruto *in natura*) (MIRANDA, 2005; EMBRAPA, 2006; BIANCHI et al., 2018).

A melancia se destaca por seu alto teor de licopeno, carotenoide que é sintetizado e acumulado nos cromoplastos, responsável pela cor vermelha de sua polpa e alta capacidade antioxidante natural, um atributo que tem sido bastante apreciado nos alimentos. A pigmentação da melancia pode ser diferente, dependendo de sua variedade, como por exemplo, as que possuem flores brancas contêm menores quantidades de carotenoides, já as que apresentam cor laranja são compostas por mais  $\beta$ -caroteno, e as mais vermelhas e rosadas por licopeno (FENG et al., 2013; KONG et al., 2017). Os frutos de melancia vermelha apresentam teor de licopeno variando entre 30 a 80  $\mu\text{g/g}$  (SHARMA et al., 2008; GOMES et al., 2011; FENG et al., 2013; OBEROI et al., 2015b; OLIVEIRA et al., 2016).

A Tabela 1 apresenta a composição média da melancia, mostrando que o fruto também possui vitaminas (A, B, C e E) e sais minerais (K, Mg, Ca e Fe), além de aminoácidos como citrulina e arginina, sendo este último um amino ácido nitrogenado que apresenta um papel essencial nas funções imunológicas e cardiovasculares (TLILI et al., 2011).

**Tabela 1:** Composição média da melancia.\*

<b>Macro-constituintes</b>	<b>Teor</b>	<b>Vitaminas</b>	<b>Teor</b>	<b>Minerais</b>	<b>Teor</b>
Água (%)	93	Vitamina A (IU)	590	Cálcio (mg)	7
Energia (kcal)	26	Tiamina (mg)	0,03	Fósforo (mg)	10
Proteína (%)	0,5	Riboflavina (mg)	0,03	Sódio (mg)	1
Gordura (%)	0,2	Niacina (mg)	0,2	Potássio (mg)	100
Hidratos de carbono (%)	6,4	Ácido ascórbico (mg)	7	Magnésio (mg)	10,2
Fibra (%)	0,3	Vitamina B6 (mg)	0,07	Ferro (mg)	0,5
		Ácido pantoténico (mg)	0,3	Zinco (mg)	0,09
		Ácido fólico (mcg)	8	Cobre (mg)	0,02
		Biotina (mcg)	3,6		

Fonte: Almeida (2003).

\*Valores expressos por 100 g de parte comestível.

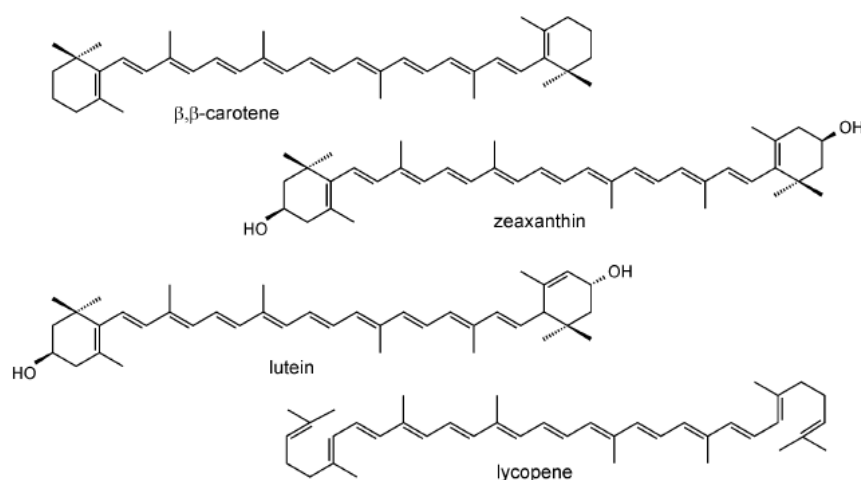
### 3.2 CAROTENOIDES

Os carotenoides integram o maior grupo de pigmentos naturais, sendo amplamente encontrados na natureza, e podem estar envolvidos nas respostas fototrópicas e fotocinéticas das plantas. São encontrados em plantas, mas também podem ser sintetizados por microrganismos (UENOJO, 2007).

Cerca de 600 tipos de carotenoides estão disponíveis na natureza, sendo estes compostos isoprenoides formados por 40 átomos de carbonos (tetraterpenos), e podem conter até 15 ligações duplas conjugadas. Podem ser classificados como carotenos ou xantofilas, sendo que os primeiros possuem somente carbono e hidrogênio em sua estrutura, enquanto as xantofilas apresentam pelo menos um derivado oxigenado, podendo ser hidróxi, metóxi, ceto, epóxi, e ácido carboxílico (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001; VON LINTIG, 2010).

Alguns carotenoides são encontrados no plasma e tecidos humanos como pulmão, fígado, mama, coluna cervical e pele. A presença destes no organismo se deve exclusivamente à alimentação do indivíduo, pois o mesmo não é capaz de sintetizar estes pigmentos (MORITZ e TRAMONTE, 2006).

A Figura 1 apresenta os principais carotenoides encontrados no sangue humano.



**Figura 1:** Estrutura química dos principais carotenoides no sangue humano.

Fonte: Von Lintig (2010).

Os carotenoides não se resumem somente a corantes naturais presentes em frutas e vegetais, mas também possuem atividade biológica, tais como prevenção de doenças cardiovasculares, oculares, redução do risco de doenças degenerativas e modulação imunológica. Muitas de suas funções se devem ao seu poder antioxidante e, alguns deles, podem atuar com precursores de vitamina A (MAYNE, 1996; RODRIGUEZ-AMAYA et al., 2008; LIEN e HAMMOND, 2011).

As propriedades e funções conferidas aos carotenoides se devem à sua extensa cadeia de duplas ligações conjugadas. Este sistema com grande número de insaturações é o cromóforo que determina o espectro de absorção e dá a esses compostos as suas cores atraentes, podendo variar de amarelo a laranja ou vermelho. Para a formação de cor é preciso que o carotenoide apresente pelo menos sete ligações duplas conjugadas e quanto maior a quantidade destas insaturações, mais intensa será a cor do carotenoide devido à alteração que ocorre na sua coloração promovida pelo deslocamento no espectro de absorção, por efeito da mudança na estrutura da molécula (BRITTON, 1995; RODRIGUEZ-AMAYA et al., 2008).

### 3.2.1 Licopeno

#### 3.2.1.1 Aspectos gerais

O licopeno é um pigmento natural de cor vermelha que pode ser encontrado em frutas como tomate, melancia, goiaba. Este tende a ser encontrado em maior concentração nos tecidos humanos do que os outros carotenoides. Após sua ingestão, o licopeno se acumula nos pulmões, próstata, fígado, cólon e pele no corpo humano (KHACHIK et al., 2002;



SRIVASTAVA e SRIVASTAVA, 2015; BAILEY, 2015). Produtos contendo licopeno cumprem os requisitos da Food and Drug Administration dos EUA para a designação de Geralmente Reconhecido como Seguro (GRAS).

O licopeno pertence ao grupo dos hidrocarbonetos altamente insaturados, contendo em sua estrutura  $C_{40}H_{56}$ , tendo onze duplas ligações conjugadas e duas não conjugadas em sua cadeia poliênica. É um carotenoide lipossolúvel, acíclico, apresentando massa molecular de 536,85 Da. (SHI e LE MAGUER, 2000; SHI et al., 2008; CHAPARRO et al., 2016).

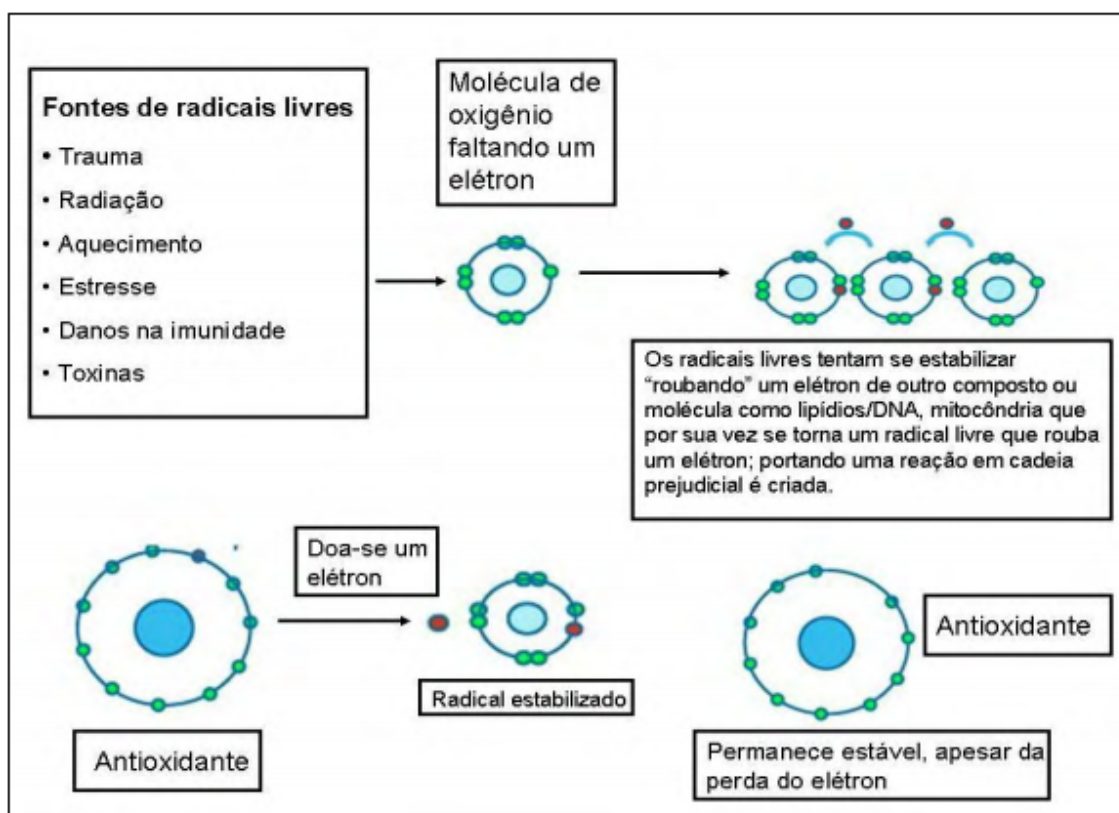
O licopeno apresenta um espectro com três picos de absorção. A posição das bandas de comprimento de onda ( $\lambda$ ) dos carotenoides é afetada pela natureza do cromóforo e das duplas ligações, como por exemplo, se a isomerização é na cadeia ou em anel. Quanto maior o número de insaturações na cadeia, maiores serão os valores de  $\lambda$  máximo do composto. Em vista disso, as características e quantidade das duplas ligações da cadeia do licopeno são responsáveis pela sua cor vermelha e absorção em comprimentos de ondas maiores (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001). Goodwin (1980) reportou valores de absorção máxima de licopeno, em hexano, de 448 nm, 473 nm e 504 nm.

### 3.2.1.2 Licopeno e saúde humana

Espécies reativas de oxigênio (ERO) são produzidas por fatores internos durante o metabolismo celular aeróbico e são importantes no funcionamento do organismo, como por exemplo, na fagocitose, onde ocorre sua produção para atuar na eliminação de agentes agressores. No entanto, quando estas espécies são produzidas de forma exagerada devido ao desequilíbrio imunológico, pré-disposição genética ou por fatores externos como estresse, tabaco, exercícios, dieta e radiação, podem provocar estresse oxidativo, que causa alterações prejudiciais no DNA, proteínas e outras macromoléculas como lipídeos. Desta forma, se faz necessário que o organismo disponha de eficiente sistema antioxidante para promover um equilíbrio e prevenir o aparecimento de inúmeras doenças e envelhecimento (VASCONCELOS et al., 2007; BAILEY, 2015; SRIVASTAVA e SRIVASTAVA, 2015).

O licopeno não é precursor da vitamina A por não possuir o anel  $\beta$ -ionona em sua estrutura, porém possui propriedades antioxidantes de grande interesse para pesquisas, atuando na remoção do oxigênio singlete (forma mais reativa do oxigênio) e eliminação de radicais livres produzidos nos processos metabólicos oxidativos de produção de energia. Este é capaz de neutralizar a ação de radicais livres quando doa um elétron, limitando o estresse oxidativo, uma vez que promove o emparelhamento do elétron que estava sozinho no orbital

(Figura 2). Estudos mostram que o licopeno possui melhor eficiência no sequestro do oxigênio singlete do que o  $\beta$ -caroteno e  $\alpha$ -tocoferol (DI MASCIO et al., 1991; SHI et al., 2008; BAILEY, 2015). Como reportado por Di Mascio et al. (1989) a eficácia do licopeno em sequestrar o oxigênio singlete em estudos *in vitro* é duas vezes maior que o  $\beta$ -caroteno e dez vezes maior que o  $\alpha$ -tocoferol.



**Figura 2:** Ação do antioxidante sobre radicais livres.

Fonte: Adaptada de Talaulikar e Manyonda (2011).

Estudos têm demonstrado a atuação do licopeno na prevenção de doenças degenerativas como câncer de próstata, trato digestivo, cólon, doenças cardiovasculares, catarata, atuação no metabolismo do colesterol e como anti-inflamatório (BRAMLEY, 2000; SHI e LE MAGUER, 2000; YANG et al., 2012; VASCONCELOS et al., 2017; COSTA-RODRIGUES et al., 2018).

Pereira Soares et al. (2014) estudaram a influência do licopeno na viabilidade celular e apoptose das células de câncer de próstata humana (PCa). As células foram incubadas com licopeno nas concentrações de 0,5, 1, 2,5, 5, 10 ou 20 mM durante 24, 48, 72 e 96 h. Os autores observaram que o licopeno diminuiu o número de células viáveis de PCa em 48 h na concentração de 2,5 ppm de licopeno. Com 72 h de incubação, a inibição do crescimento

celular permaneceu semelhante a de 48 h. Além disso, um efeito inibitório também foi verificado para doses mais baixas de licopeno (0,5 mM). A incubação das células com licopeno por 96 h inibiu a viabilidade das células PCa em 40%. Desta forma, concluíram que o licopeno pode ter um efeito protetor contra o câncer de próstata.

Outros mecanismos importantes de ação do licopeno incluem a inibição da angiogênese, como reportado no estudo de Zu et al. (2014), que observou que a ingestão de licopeno está associada com risco reduzido de câncer de próstata letal e com menor grau de angiogênese no tumor. Chen et al. (2012) também reportaram o efeito da atividade antiangiogênica do licopeno, inibindo o surgimento de novos vasos sanguíneos em vários ensaios *ex in vivo* (aorta de rato) e *in vivo* (membrana corioalantóica e matrigel plug). Os autores verificaram que este carotenoide pode inibir a formação, invasão e migração de tubos em células endoteliais da veia umbilical humana.

### 3.2.1.3 Efeito da temperatura

O tratamento térmico pode promover redução dos teores de carotenoides mediante isomerização e/ou oxidação dos compostos (SHI e LE MAGUER, 2000).

O licopeno é predominantemente encontrado na natureza na configuração *all-trans* que é o isômero geométrico mais termodinamicamente estável em frutas e vegetais. Contudo, quando exposto a elevadas temperaturas, mudanças de pH, luz e reações químicas, sofre modificação em sua estrutura devido à isomerização. A conversão da forma *trans* para *cis* permite que o licopeno fique mais biodisponível, facilitando sua absorção no organismo devido ao fato de sua estrutura ser mais curta e não linear, o que facilita sua solubilidade e transporte nas micelas (XIANQUAN et al., 2005; BAILEY, 2015). Este composto é mais facilmente absorvido no organismo quando associado à ingestão de uma pequena quantidade de óleo ou gordura, já que o mesmo é altamente lipossolúvel (WEISBURGER, 1998; BAILEY, 2015).

Devido à presença de um conjunto de ligações duplas em sua estrutura, os elétrons são deslocados ao longo da cadeia, conferindo aos compostos a capacidade de absorver energia, alta reatividade e suscetibilidade a oxidação (BRITTON, 1995). Desta maneira, deixa-o bastante instável, favorecendo a oxidação durante o processamento e estocagem e conseqüentemente, promovendo perda de sua coloração e atividade funcional (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001; NUNES e MERCADANTE, 2007; RANVEER et al., 2015).

A auto-oxidação do licopeno não é reversível e acarreta fragmentação da cadeia, podendo formar acetona, aldeído levulínico, além de glicol, que resultam na produção de odores similares a feno (XIANQUAN et al., 2005).

Demiray et al. (2013) estudaram a cinética de degradação do licopeno e  $\beta$ -caroteno em tomates submetidos à secagem sob ar quente em um secador de cabine, utilizando cinco temperaturas diferentes (60, 70, 80, 90 e 100°C), taxa de fluxo de ar de 0,2 m/s e 20% de umidade relativa. A cinética de degradação dos carotenoides seguiu uma reação de primeira ordem. Os autores verificaram que a temperatura influenciou de forma significativa na degradação dos compostos analisados e que os tempos de secagem prolongados aumentaram a taxa de degradação. A constante de degradação do licopeno variou entre 0,078 e 0,448 h<sup>-1</sup> e do  $\beta$ -caroteno entre 0,084 e 0,38 h<sup>-1</sup>. A energia de ativação calculada foi de aproximadamente 47 kJ/mol e a mudança da temperatura de 70 para 80°C aumentou consideravelmente a taxa de reação de degradação dos dois carotenoides estudados. Desta forma, concluíram que os tomates deveriam ser secos a temperaturas inferiores a 70°C para obter uma melhor retenção de licopeno e  $\beta$ -caroteno nos produtos finais.

Oberoi e Sogi (2015a) avaliaram a retenção do licopeno em bagaço de melancia quando submetido a dois processos de secagem diferentes (leito fluidizado e de cabine) utilizando temperaturas de 50, 60 e 70°C e a tratamentos térmicos em banho maria a 50, 60, 70, 80 e 90°C, durante 7 horas. Os autores observaram degradação do licopeno nos dois tipos de desidratação do bagaço, porém a secagem em leito fluidizado foi mais eficiente na retenção do carotenoide. Além disso, o bagaço exposto ao tratamento térmico apresentou menor degradação do licopeno quando comparado com os dois métodos de secagem sob condições similares de temperatura e tempo. Com isso, concluíram que o aumento do tempo e da temperatura promoveu uma diminuição da retenção do licopeno e que o ar circulante dos processos de secagem acelerou a taxa de degradação do composto.

Outros estudos na literatura estão em concordância com os resultados encontrados nestes artigos citados anteriormente, como o estudo de Lee e Chen (2002), em que os autores observaram a ocorrência de isomerização do licopeno durante tratamento térmico a 100°C com decréscimo de 78% do nível de *all-trans* licopeno após 120 minutos de exposição ao calor. Após o aquecimento a 150°C por 10 minutos, não foi detectado *all-trans* licopeno, mostrando que altas temperaturas acarretam isomerização do carotenoide, deixando a molécula mais vulnerável à oxidação.

### 3.3 ENCAPSULAÇÃO

#### 3.3.1 Aspectos gerais

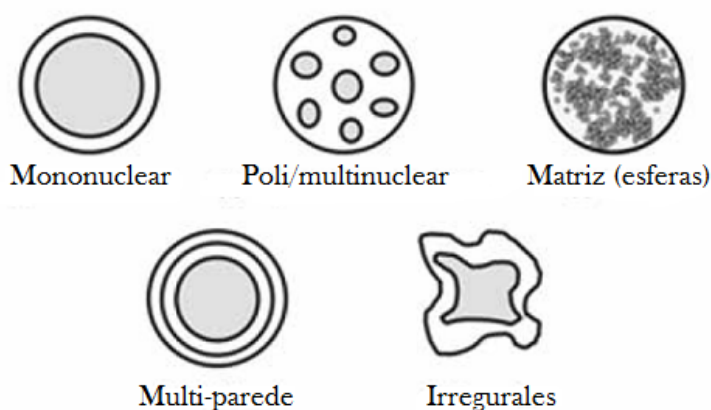
A encapsulação é uma técnica versátil e tem sido aplicada amplamente nas áreas farmacêutica, agrícola, de cosméticos, têxtil e alimentícia (RAMÓN-AZCÓN, 2010; LEE e KIM, 2011; PEANPARKDEE et al., 2016).

A encapsulação se baseia no aprisionamento de materiais sólidos, líquidos ou composto gasoso, por meio de processos físicos, químicos ou físico-químicos. O material ativo, também designado como núcleo ou fase interna, é envolvido por uma cobertura polimérica ou filme fino, formado pelo agente encapsulante ou material de parede (SHAHIDI e HAN, 1993; SILVA et al., 2014).

Esta técnica protege o agente ativo de condições ambientais adversas como luz, calor, pH, umidade e oxigênio, que podem acarretar em sua deterioração. Outros benefícios que a encapsulação oferece ao material são o aumento de sua vida útil, manutenção do *flavor*, cor, redução da higroscopicidade e reatividade, favorecendo sua estabilidade ao processamento e armazenamento (RÉ, 1998).

As partículas podem mascarar *flavor*, sabores indesejáveis e alterar a coloração, além de promover liberação do núcleo de forma gradativa por diversos meios como calor, difusão, pressão, ruptura mecânica ou dissolução, podendo ser constituído por mais de um ingrediente e envolvido por uma ou duas camadas (CHAMPAGNE e FUSTIER, 2007; COMUNIAN e FAVARO-TRINDADE, 2016).

A literatura apresenta inúmeros estudos utilizando técnicas variadas para o encapsulamento de compostos ativos direcionados para o ramo alimentício, como *spray drying*, *spray cooling/chilling*, gelificação iônica, extrusão, leite fluidizado, coacervação, aprisionamento em lipossoma e liofilização (RODRÍGUEZ et al., 2016; RUTZ et al., 2016). De acordo com o método de encapsulação utilizado, diferentes tipos de partículas podem ser obtidas, sendo classificadas como: mononuclear, poli/multinuclear, matriz (esferas), multi-parede e irregular, conforme apresentado na Figura 3 (PEANPARKDEE et al., 2016).



**Figura 3:** Morfologia de micropartículas.

Fonte: Peanparkdee et al. (2016).

### 3.3.2 Gelificação iônica externa

A gelificação iônica consiste na habilidade de biopolímeros aniônicos em formar gel quando estão na presença de íons como policátions. Podem ser utilizados como biopolímeros o alginato, pectina, goma carragena, dentre outros (BUREY et al., 2008; ZAM et al., 2014).

A gelificação iônica externa é um método simples e brando, sem grandes exigências para ser executado, podendo ser realizado a temperatura ambiente. Não necessita do uso de solventes e pH extremos, o que a torna uma técnica com baixo custo se comparada com outras. Estas vantagens têm sido motivo de sua utilização crescente, principalmente na encapsulação de fármacos, células vivas imobilizadas e inclusão de compostos de interesse em alimentos (AGNIHOTRI et al., 2004; PATIL, 2010). Ademais, este método permite encapsular compostos hidrofílicos e hidrofóbicos (MCCLEMENTS, 2017).

A gelificação iônica é conduzida primeiramente pela homogeneização do composto ativo com o polissacarídeo. Em seguida, esta solução biopolimérica é gotejada ou atomizada sob uma solução iônica contendo íons divalentes (geralmente o  $\text{Ca}^{2+}$ ). As partículas são formadas imediatamente após o contato da solução polimérica com o banho gelificante, contendo um elevado teor de água. O endurecimento inicia da superfície externa para o interior das esferas, através da difusão dos íons para cadeia do polissacarídeo carregada negativamente, resultando em um rearranjo estrutural tridimensional rígido devido à complexação. Considera-se o processo de gelificação iônica eficaz quando é formada uma estrutura com matriz impermeável para alguns compostos orgânicos como o oxigênio. Na atomização, o ar comprimido pressiona a solução polimérica pelo orifício de tamanho

controlado, formando partículas de tamanhos menores quando comparadas às partículas obtidas por gotejamento (BUREY et al., 2008; FUNAMI et al., 2009; MCCLEMENTS, 2017).

A rigidez e resistência das partículas são influenciadas pelo tempo que elas ficam em contato com a solução gelificante contendo os íons divalentes, após o gotejamento da solução polimérica. Racovita et al. (2009) reportaram que a resistência das esferas permaneceu constante com aproximadamente 20 minutos de reticulação, o que pode ser devido aos rearranjos moleculares e à saturação dos grupos carboxílicos com os íons divalentes. Além disso, a concentração do  $\text{Ca}^{2+}$  também influencia a força do gel das partículas.

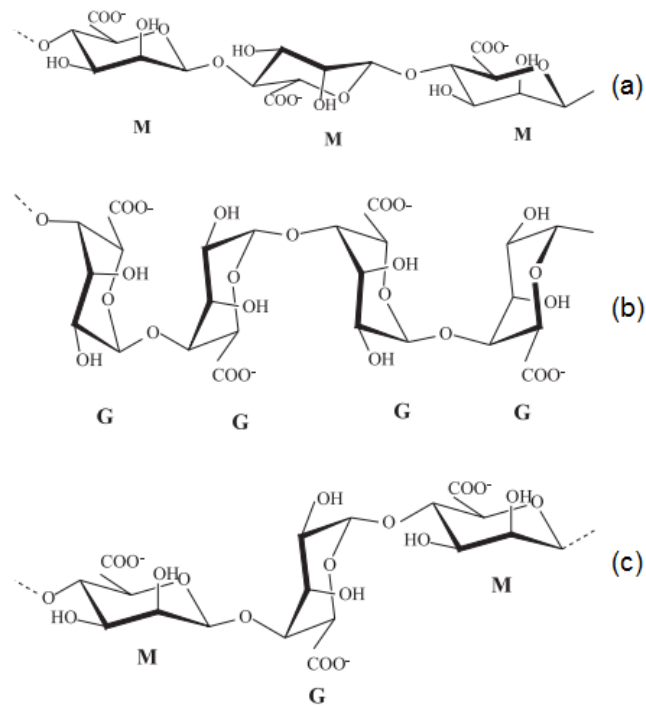
Uma limitação deste método é a formação de partículas porosas, que possibilita a difusão rápida e fácil da água e/ou outros fluidos para dentro e para fora da matriz da partícula, facilitando também a liberação do composto encapsulado, dependendo do tamanho dos poros e das propriedades da substância ativa. Uma alternativa para superar este fato é a utilização de polissacarídeos combinados, modificando a estrutura do gel e reduzindo sua porosidade, ou o recobrimento com outro agente carreador de carga oposta através de uma interação eletrostática após a gelificação iônica, formando um complexo sobre a superfície da esfera (GOUIN, 2004; PATIL, 2010).

O alginato e a pectina são polissacarídeos aniônicos que não apresentam riscos à saúde humana, desta forma são bastante utilizados na indústria de alimentos e farmacêutica (COVIELLO et al., 2007). São aplicados como agentes encapsulantes de compostos bioativos, protegendo-os e promovendo uma liberação controlada destes compostos (DRAGET et al., 1998). O alginato de sódio é o polissacarídeo mais comumente aplicado, por ser biocompatível, biodegradável, de baixo custo, além de não ser tóxico (KRASAEKOOPT et al., 2003).

Os alginatos são carboidratos coloidais hidrofílicos que podem ser extraídos de fonte natural, oriundos de várias espécies de algas marrons como *Laminaria hyperborea*, *Ascophyllum nososum* e *Macrocystis pyrifera*, e de bactérias, que promovem rigidez e flexibilidade à parede celular (GARCIA-CRUZ et al., 2008). Os alginatos pertencem a uma família de copolímeros não ramificados contendo unidades de ácido  $\beta$ -D-manurônico (M) e ácido  $\alpha$ -L-gulurônico (G). As propriedades físico-químicas dos alginatos são influenciadas pela proporção e distribuição destes monômeros M e G ao longo da molécula, que são unidos formando “blocos” homopoliméricos (contendo somente monômeros M ou G) e heteropoliméricos (alternando unidades M e G) (Figura 4). A distribuição dos copolímeros, composição e pesos moleculares variam de acordo com a fonte biológica, o estado de

maturação da planta e espécies que formam estes monômeros (HAMBLETON et al., 2009; ZIA et al., 2015; COMUNIAN e FAVARO-TRINDADE, 2016).

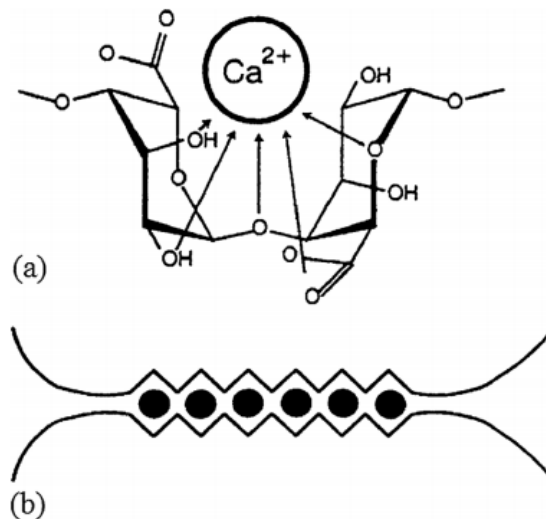
A formação do gel de alginato na presença de íons  $\text{Ca}^{2+}$  ocorre devido à troca dos íons  $\text{Na}^+$  ligados aos ácidos carboxílicos nas moléculas de alginato de sódio com os íons  $\text{Ca}^{2+}$  presentes na solução iônica (DELADINO et al., 2008; ZHANG et al., 2016). Estruturas formadas majoritariamente por blocos G são eficazes na formação de géis mais fortes e estáveis, pois as interações iônicas ocorrem entre os resíduos de ácido gulurônico e  $\text{Ca}^{2+}$ . Os íons  $\text{Ca}^{2+}$  se instalam nas cavidades entre duas ou mais cadeias de bloco G mediante a ligação dos cátions divalentes ( $\text{Ca}^{2+}$ ) com os grupos carboxilas dos resíduos gulurônicos, resultando em um arranjo de rede tridimensional comumente denominado de “caixa de ovos” (Figura 5) (GRANT et al., 1973; BEMILLER e HUBER, 2010; ZIA et al., 2015).



**Figura 4:** Estrutura dos blocos homopoliméricos M-M (a) G-G (b) e blocos heteropoliméricos M-G-M (c).

Fonte: Garcia-Cruz et al. (2008).



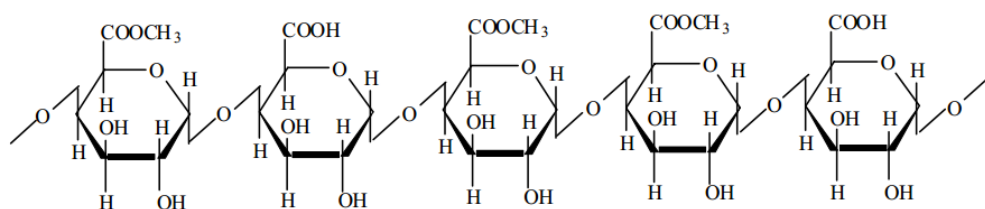


**Figura 5:** (a) Ligação do  $Ca^{2+}$  com o resíduo gulurônico, (b) Formação de gel de alginato de cálcio em solução.

Fonte: Zia et al. (2015).

A pectina auxilia no reforço da estrutura básica de celulose das paredes celulares das plantas. A escolha da fonte de extração da pectina pode influenciar em suas propriedades específicas, pois as matérias primas utilizadas para obtenção deste produto podem diferir em seu grau de metoxilas, peso molecular, propriedades da protopectinas, dentre outras características. Este biopolímero é extraído geralmente do bagaço da maçã e da casca de frutas cítricas sob condições ácidas que dão origem a pectinas com alto teor de metoxilação (BUREY et al., 2008; WICKER e KIM, 2016; DE CINDIO et al., 2016).

A pectina é um polissacarídeo natural ramificado, apresentando um grande número de resíduos de ácido  $\alpha$ -(1-4)-D-galacturônico carregados negativamente conectados de forma linear (Figura 6). Ademais, não é tóxico e pode ser utilizado como agente gelificante, estabilizador e espessante (BREJNHOLT, 2009; RACOVITA et al., 2009).



**Figura 6:** Estrutura química da pectina.

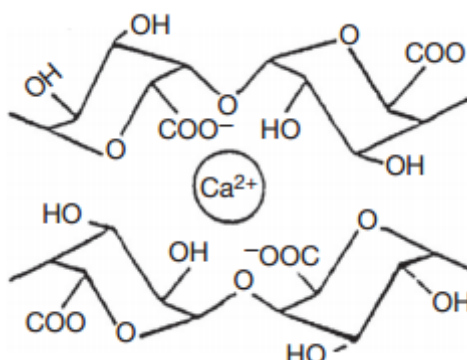
Fonte: Racovita et al. (2009).

O grau de esterificação (GE) indica a proporção dos grupos carboxila na forma esterificada e é utilizado como ferramenta importante na classificação da pectina. A pectina com alto grau de esterificação contém mais de 50% de grupos carboxílicos esterificados e as

com baixo grau de esterificação possuem menos de 50% de seus grupos na forma esterificada (MAY, 1990; WICKER e KIM, 2016).

A capacidade de formar gel da pectina está associada ao tamanho da cadeia de ácidos poligalacturônicos e do grau de esterificação de seus grupos carboxílicos. Estas características variam com a fonte da qual o biopolímero é extraído. Pectinas com baixo teor de metoxilas (BTM) formam géis rígidos quando em contato com íons divalentes como o cálcio, que reticula as cadeias do ácido galacturônico. O modelo “caixa de ovos” (Figura 7) também é usado para demonstrar a formação da rede de gel com íons cálcio, sendo procedida de maneira semelhante aos géis de alginato (MUKAI-CORREA et al., 2004; DE CINDIO et al., 2016).

O grau de amidação é outro fator que influencia nas propriedades gelificantes da pectina, que é a porcentagem de grupos carboxil do ácido galacturônico que reagem com amônia. Desta forma, pectinas com baixo teor de metoxilas amidada favorecem a formação de géis mais firmes (ARANHA, 2015).



**Figura 7:** Modelo "caixa de ovos" da interação Pectina-Ca.

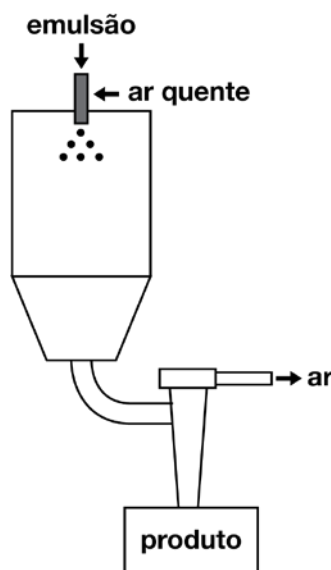
Fonte: Thakur et al. (1997).

### 3.3.3 *Spray drying*

A secagem por pulverização, atomização ou *spray drying* é um dos métodos mais antigos e bastante aplicado na indústria de alimentos. Esse tipo de secagem é considerado mais econômico do que a liofilização e a secagem a vácuo, por apresentar um baixo consumo de energia e menor tempo de processo. A secagem por *spray drying* permite a formação de um pó com características nutricionais, *flavor* e coloração preservada (SANTIVARANGKNA et al., 2007; SHISHIR e CHEN, 2017).

O processo é realizado de forma contínua e consiste primeiramente na pulverização do líquido, podendo ser uma solução, emulsão ou suspensão, devido à energia que promove a

formação de uma nuvem de gotículas. Em seguida, o fluxo de ar quente entra em contato com as gotículas, resultando em uma rápida evaporação da água, mantendo baixa a temperatura das partículas, o que leva à formação do pó (Figura 8). Durante a evaporação é formada uma camada na superfície da gota devido ao aumento na concentração de soluto. A formação do pó se deve à transferência de calor decorrente da diferença de temperatura entre o ar de secagem e o líquido alimentado no sistema (GHARSALLAOUI et al., 2007; ZUIDAM e SHIMONI, 2010).



**Figura 8:** Esquema do processo de secagem por *spray drying*.

Fonte: Adaptado de Zuidam e Shimoni (2010).

A grande redução do conteúdo de água do produto promove uma maior estabilidade microbiológica evitando degradações químicas ou biológicas, diminuição de custos de armazenamento e transporte, além da obtenção de um produto que pode ser facilmente solubilizado em água (GHARSALLAOUI et al., 2007).

Apesar do rápido tempo de contato do ar quente com as gotículas durante a secagem, utilizando geralmente temperaturas de entrada de 150 a 220°C, é possível que o calor prejudique compostos sensíveis como carotenoides, antocianinas e vitamina C. É importante que a temperatura do produto não ultrapasse 100°C, que pode ser estimada pela temperatura de saída do ar em torno de 50-80°C. Desta forma, deve-se ter bastante cautela na escolha da temperatura e tempo de secagem, agente encapsulante e as condições de armazenamento. Estes fatores influenciam diretamente as características do produto formado, como teor de umidade, densidade, aparência e tamanho das partículas, que depende também da tensão superficial do material e viscosidade do líquido (QUEK et al., 2007; ZUIDAM e SHIMONI, 2010; ALEXE e DIMA, 2014; SHISHIR e CHEN, 2017).

Na secagem por atomização os carboidratos mais comumente utilizados são maltodextrinas, amido, amido modificado, goma arábica, xarope de milho, entre outros, sendo a maltodextrina um dos mais amplamente empregados como agente encapsulante, por apresentar sabor suave, baixa viscosidade, alta solubilidade, baixo custo, e não ser tóxica (ZHANG et al.; VLADIC et al., 2016).

A maltodextrina,  $[(C_6H_{12}O_5)_nH_2O]$ , é um carboidrato produzido industrialmente, obtido a partir da hidrólise ácida e/ou enzimática de amido em unidades de D-glicose ligadas por ligações glicosídicas  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4) (REINECCIUS, 2004). Pode ser classificada pela sua dextrose equivalente (DE), que consiste no grau de hidrólise do polímero de glicose em unidades monoméricas, o que resulta em maltodextrinas com variados pesos moleculares. A dextrose equivalente está relacionada com o grau de polimerização (DP), sendo calculada pela equação  $DE=100/DP$ . Os produtos que apresentam DE menores que 20 são considerados maltodextrinas, já os que possuem DE na faixa de 20 a 60 são classificados como xarope de milho sólido. O valor de DE influencia nas propriedades do produto, sendo que quanto mais alto seu valor maior será o grau de higroscopicidade e solubilidade, enquanto que valores menores de DE caracterizam um produto com menor viscosidade. Desta forma, maltodextrina com DE menores que 20 são mais adequadas por serem menos higroscópicas, evitando a aglomeração do pó, enquanto que maltodextrinas com DE em torno de 20 aumentam a barreira ao oxigênio promovendo uma melhor estabilidade oxidativa (MURRAY e LUFT, 1973; QI e XU, 1999; REINECCIUS, 2004; SILVA et al., 2014).

O amido modificado (AM) é outro polímero muito utilizado na microencapsulação de alimentos, se destacando por promover uma ótima retenção de compostos voláteis durante a secagem por atomização, estabilização de emulsões e baixa viscosidade (SILVA et al., 2006; YAN e ZHENGBIAO, 2010).

A modificação do amido pode ser realizada por processos químicos, utilizando reagentes específicos para modificar a estrutura das macromoléculas componentes do amido, ou por processos enzimáticos e físicos, como tratamento térmico, e exposição à radiação (BEMILLER, 1997; FATHI et al., 2014). Para obtenção dos amidos modificados mais comumente utilizados na microencapsulação, geralmente utiliza-se um processo químico para introdução de grupamentos lipofílicos em suas moléculas. O Capsul<sup>®</sup> é obtido pela esterificação do amido de milho com o ácido octenilsuccinato anidro, formando um amido hidrofobicamente modificado. O octenilsuccinato é um composto lipofílico, o que aumenta a capacidade emulsificante e a estabilidade de emulsões nas formulações (MÜLLER, 2011; TIMGREN et al., 2013).

A habilidade que o Capsul<sup>®</sup> possui para o aprisionamento de moléculas em tecnologias de liberação controlada de substâncias bioativas é devido à sua fração amilose, que forma estruturas helicoidais resultando em complexos muito estáveis (SHAHIDI e HAN, 1993; ZHU, 2017).

### 3.4 ESTADO DA ARTE

#### 3.4.1 Gelificação Iônica

A literatura contém diversos trabalhos que utilizaram o método de gelificação iônica na encapsulação de vários compostos, inclusive carotenoides, porém ainda há poucos artigos que reportam a encapsulação de licopeno por este método.

Estudos foram realizados visando à encapsulação de ferro utilizando alginato de sódio em variadas concentrações (TEIXEIRA et al., 2014), de  $\beta$ -caroteno em emulsão com alginato de sódio para avaliar sua estabilidade química e bioacessibilidade (SOUKOULIS et al., 2016), de antocianinas oriundas de *Hibiscus sabdariffa L.* com pectina amidada com baixo teor de metoxilas para avaliar estabilidade do pigmento durante o armazenamento das micropartículas (DE MOURA et al., 2018), de resveratrol utilizando alginato de sódio como carreador (CHO et al., 2014), de óleo de girassol usando uma mistura de alginato e pectina (1:1) e revestimento com proteínas de soro de leite (AGUILAR et al., 2015), de extrato liofilizado de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) com alginato de sódio e outra formulação com alginato de sódio contendo uma camada de quitosana (ANBINDER et al., 2011), dentre outros.

Mais especificamente em relação à encapsulação de carotenoides, um estudo realizado por Celli et al. (2016) avaliaram a encapsulação de licopeno obtido a partir da melancia por gelificação iônica inversa. Os autores utilizaram alginato de sódio de baixa (BV) ou alta viscosidade (AV) para formação das partículas e usaram um planejamento experimental Box-Behnken a fim de otimizar a influência dos dois tipos de alginatos, estudados separadamente, e das variáveis cloreto de cálcio (g/L), tempo de gelificação (min) e concentração de alginato (p/v), sobre as respostas eficiência de encapsulação (EE) e capacidade de carga das partículas. Os dois alginatos utilizados tinham alto teor de grupos de ácido gulurônico (G) (aproximadamente 65-75%) e diferiram pela sua viscosidade. Foi observado que a EE do licopeno foi de aproximadamente 100% para concentrações de  $\text{CaCl}_2$  e de alginato de 240 g/L e 1,5%, respectivamente, e tempo de gelificação de 30 min. Os autores concluíram que a encapsulação com BV foi melhor na EE e capacidade de carga do que o alginato AV.

Calvo et al. (2017) encapsularam licopeno extraído de toranja rosa, utilizando cinco combinações diferentes de agentes encapsulantes: alginato + trealose, alginato + goma *Guar* + trealose, alginato + goma *vinial* + trealose e alginato + goma *epina corona* + trealose. Os autores avaliaram a estabilidade destas cinco formulações quanto à isomerização, propriedades de transporte e liberação do licopeno submetido a uma mistura de solventes (hexano: etanol: acetona) na proporção de 2:1:1. As partículas úmidas apresentaram forma elíptica com tamanho variando de 2,2 a 2,7 mm. A adição de açúcar e galactomananas não melhoraram a estabilidade do licopeno, desta forma reportaram que a suplementação de outro ingrediente às esferas deve ser conduzida cuidadosamente para não comprometer sua estabilidade. **As partículas de alginato e as contendo trealose e goma *vinial* foram as mais eficazes na preservação do licopeno, minimizando a isomerização.** Quanto às propriedades de transporte medidas por ressonância magnética nuclear de prótons de campo baixo (LF-NMR), verificaram que os coeficientes de difusão mais baixos podem estar relacionados ao maior teor de licopeno nas partículas de alginato com trealose, e que **a composição das esferas afeta fortemente a liberação de licopeno, possibilitando uma liberação controlada.**

Rutz et al. (2016) encapsularam  $\beta$ -caroteno de fontes naturais (óleos de soja e de palma) e sintéticas, utilizando quitosana e tripolifosfato de sódio. Os autores avaliaram o desempenho destas micropartículas em sistemas alimentares (iogurte e pão), analisando seu perfil de liberação sob condições gástricas e intestinais simuladas, constatando uma eficiência de encapsulação superior a 95%, alta liberação de carotenoides em meio aquoso e fluido gástrico, porém baixa liberação no fluido intestinal. Observaram também que a adição das partículas em alimentos aumentou a liberação dos carotenoides.

### 3.4.2 *Spray Drying*

A literatura relata muitos estudos utilizando a técnica de *spray drying* para encapsulação de diversos compostos, como por exemplo, na encapsulação de óleo de café utilizando goma arábica como agente encapsulante (FRASCARELI et al., 2012), probiótico utilizando maltodextrina (ANEKELLA e ORSAT, 2013), polpa de jussara usando a combinação de goma arábica e amido modificado juntamente com concentrado de proteína de soro de leite ou isolado de proteína de soja (SANTANA et al., 2016), manga utilizando maltodextrina 10 DE (ZOTARELLI et al., 2017), suco de amora usando maltodextrinas com diferentes graus de dextrose equivalente (6, 9 e 20 DE) e goma arábica (FAZAELI et al., 2012), entre outros.

Mais especificamente, alguns trabalhos foram encontrados utilizando o processo de *spray drying* para microencapsulação de licopeno.

Oberoi e Sogi (2015b) avaliaram o efeito de dois métodos de secagem, *spray drying* e liofilização, na retenção do licopeno obtido de três variedades diferentes de melancia (*Namdhari-95*, *Namdhari-450* e *Sugar Baby*) e utilizaram como carreador a maltodextrina nas concentrações 3%, 5%, 7% e 10%. Os autores verificaram que o teor de licopeno, carotenoides totais e de umidade dos pós obtidos por *spray drying* diminuiu de acordo com o aumento da concentração de maltodextrina na formulação do suco. No entanto, o teor de licopeno nos pós aumentou em torno de 5,1-7,5 vezes em comparação ao suco de melancia, como esperado, já que a secagem promove a concentração do composto ativo devido à evaporação da água. A secagem por pulverização acarretou perda significativa de licopeno, devido ao aquecimento a alta temperatura e exposição ao oxigênio. Esta diminuição foi referente a uma degradação real do licopeno, em vez de uma conversão progressiva do licopeno *all-trans* para a forma *cis*. Os pós obtidos por liofilização apresentaram maior retenção de licopeno, contudo, alta atividade de água, limitando sua vida útil.

Mestry et al. (2011) realizaram a microencapsulação de suco misto de melancia e cenoura, proporção 70:30, fermentado a 37°C com *Lactobacillus acidophilus*. Foram testados no processo de secagem temperatura do ar de 120 a 160°C, taxa de fluxo de 2,0 a 5,0 mL/min e concentrações de maltodextrina de 10 a 15%. Através da metodologia de superfície de resposta, constataram que houve uma redução do teor de licopeno e  $\beta$ -caroteno do pó quando foram empregadas temperaturas elevadas, tempos de exposição mais longos e uma taxa de alimentação menor no processo de pulverização. O aumento da pressão de atomização promoveu a redução da fluidez do pó, devido à obtenção de partículas menores. Além disso, verificaram que a temperatura de transição vítrea do pó foi maior que 90°C, indicando que permaneceu altamente estável. A condição otimizada da secagem foi: temperatura de entrada 144°C, vazão de alimentação de 5 mL/min, pressão de atomização 1kg/cm<sup>2</sup> e concentração de maltodextrina de 15%.

Quek et al. (2007) microencapsularam suco de melancia por *spray drying* utilizando diferentes condições de processo: quatro temperaturas de entrada (145°C, 155°C, 165°C e 175°C) e duas concentrações de maltodextrina DE 8-12 (3 e 5%) como material de parede. Observaram que com o aumento da temperatura de entrada, o teor de umidade e a dissolução do pó diminuíram, porém não houve diferença significativa na atividade de água dos diferentes pós. Os pós com maior teor de umidade apresentam maior tendência à aglomeração as partículas. Além disso, o aumento da concentração de maltodextrina de 3% para 5%

melhorou o rendimento do pó. De acordo com os autores, o aumento da temperatura de entrada acelerou a perda dos carotenoides, sendo que o  $\beta$ -caroteno degradou mais rapidamente que o licopeno, acarretando a diminuição da cor vermelho-alaranjada do pó, devido a uma possível degradação térmica e à oxidação. Desta forma, concluíram que a temperatura de entrada de 155°C formou pós com melhores resultados colorimétricos, umidade, baixo conteúdo de atividade da água e um bom conteúdo de licopeno e  $\beta$ -caroteno.

Rocha et al. (2012) reportaram que a microencapsulação do licopeno por *spray drying* resultou em maior estabilidade à estocagem, quando comparado ao licopeno livre. Os autores aplicaram as partículas na formulação de um bolo e verificaram que estas foram capazes de liberar o licopeno durante a preparação e de colori-lo homogeneamente. Choudhari et al. (2012) avaliaram a estabilidade do licopeno microencapsulado por *spray drying* durante a extrusão de farinha de arroz e observaram que os extrusados adicionados do licopeno encapsulado apresentaram melhor retenção de cor em comparação aos produzidos com licopeno livre.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1.1 Matéria-prima

Foram utilizadas melancias frescas adquiridas em mercado local do Estado do Rio de Janeiro.

### 4.1.2 Membranas

A membrana utilizada no processo de microfiltração/diafiltração foi do tipo tubular de  $\alpha$ -alumina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), T1-70 (Pall Corporation: Membralox<sup>®</sup> Ceramic Membrane Products, EUA), com diâmetro médio de poros de 0,2  $\mu$ m.

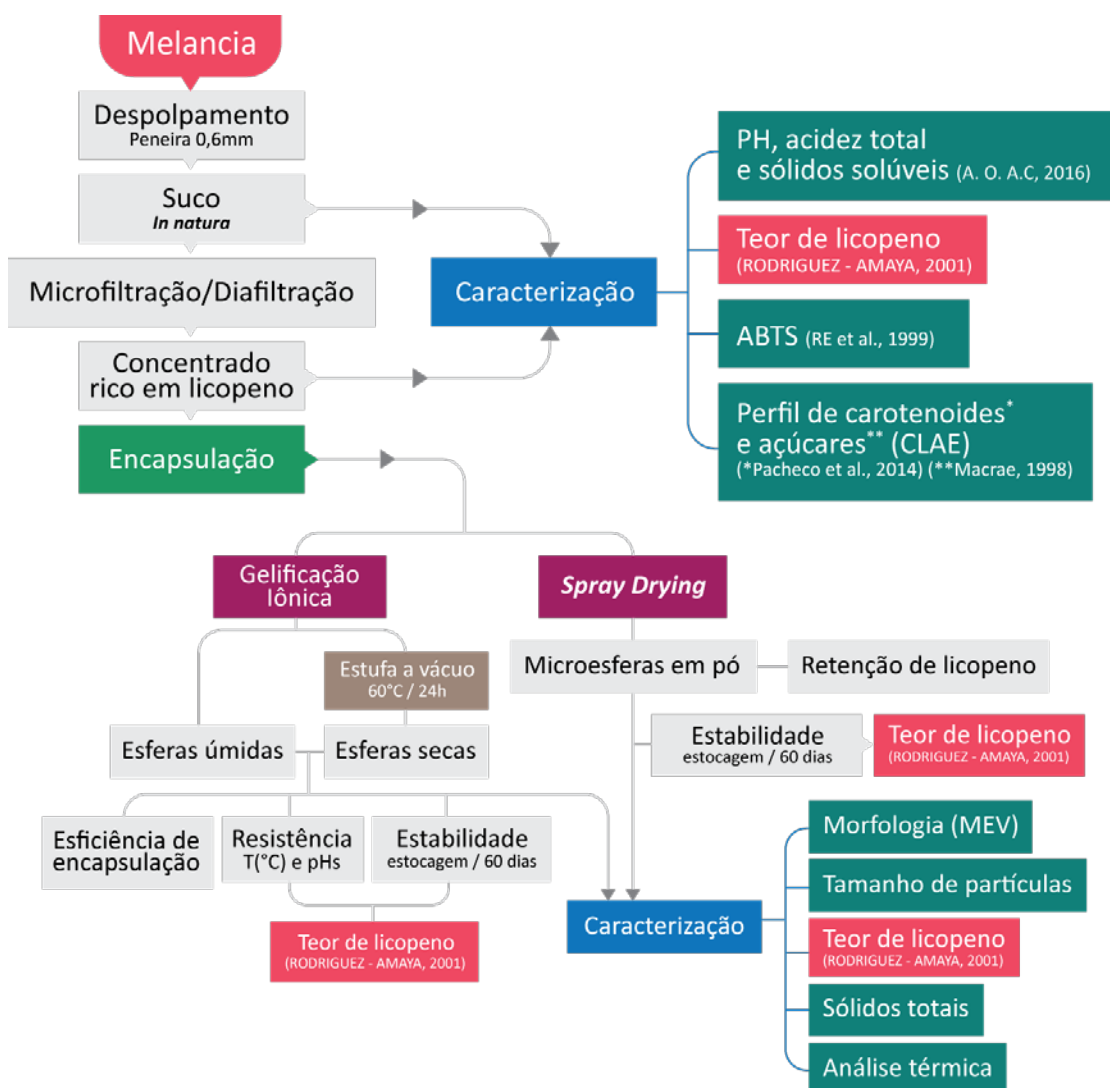
### 4.1.3 Agentes encapsulantes

Os agentes carreadores utilizados na encapsulação por gelificação iônica foram alginato de sódio (Dinâmica<sup>®</sup>, Diadema, SP) e pectina parcialmente amidada com baixo teor de metoxilas LM-101 AS Genu<sup>®</sup> (CP Kelco, Limeira, SP). Para a microencapsulação por *spray drying* utilizou-se maltodextrina 10DE (Alibra<sup>®</sup>, Campinas, SP) e amido modificado Capsul<sup>®</sup> (National Starch, São Paulo, SP).

### 4.1.4 Plano geral do trabalho

Os experimentos e análises físico-químicas foram realizados na Embrapa Agroindústria de Alimentos (Planta Piloto de Operações Unitárias e Laboratório de Cromatografia Líquida) e as análises térmicas foram feitas no Laboratório de Análises Térmicas e Reológicas da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

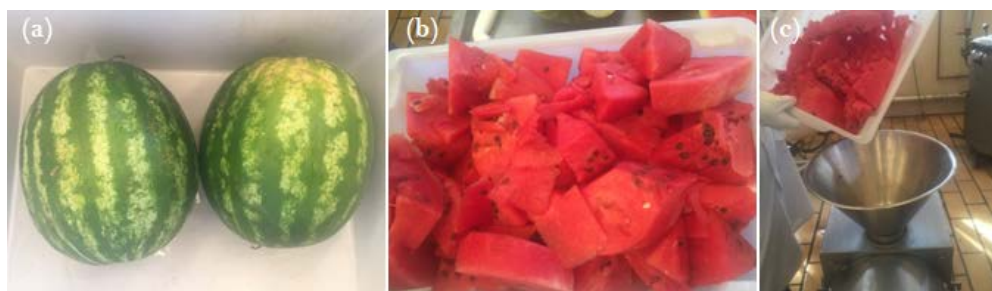
O diagrama de fluxo mostrado na Figura 9 apresenta as etapas do plano de trabalho para obtenção do produto concentrado rico em licopeno encapsulado por diferentes métodos e as devidas análises empregadas.



**Figura 9:** Fluxograma geral do plano de trabalho desenvolvido.

#### 4.1.5 Preparo do suco de melancia

Os frutos foram higienizados, iniciando-se com uma pré-lavagem em água corrente para remoção de sujidades. Em seguida, foram sanitizados pela imersão das melancias em água clorada na concentração de 200 ppm por 15 minutos, seguida por lavagem em mesa de aspersão para retirada do cloro residual. Após o corte da fruta e descascamento manual, o suco foi obtido em despoldadeira horizontal Bonina 0,25 df (Itametal, Itabuna, Brazil), previamente sanitizada com solução de hipoclorito de sódio a 0,01%, contendo uma peneira de 0,6 mm (Figura 10).



**Figura 10:** Processamento do suco *in natura* de melancia. (a) melancias (b) pedaços de melancia após corte e descascamento (c) despulpamento para obtenção do suco.

#### 4.1.6 Obtenção do concentrado rico em licopeno

Para obtenção do concentrado rico em licopeno, o suco de melancia *in natura* foi submetido ao processo de microfiltração seguido por diafiltração da fração retida, para remoção dos açúcares (OLIVEIRA et al., 2016).

Primeiramente, 6L de suco *in natura* foram alimentados no sistema de microfiltração da GEA Filtration (Figura 11), composto por membranas tubulares de  $\alpha$ -alumina com diâmetro médio de poros igual a 0,2  $\mu\text{m}$ , pressão transmembrana 2 bar e área de permeação igual a 0,022  $\text{m}^2$ , a 35  $^{\circ}\text{C}$  (OLIVEIRA et al., 2016). Ao final da microfiltração, foi obtido 1L de suco concentrado em licopeno (fração retida). Em seguida, foi realizada a diafiltração, que consiste na lavagem do suco concentrado em licopeno para remoção dos açúcares presentes no produto. Este procedimento foi realizado no mesmo sistema, três vezes, utilizando 1L de água em cada lavagem. A Figura 12 apresenta o concentrado de licopeno obtido ao final do processo de microfiltração/diafiltração (MF/DF).



**Figura 11:** Processamento de microfiltração/diafiltração.



**Figura 12:** Concentrado de licopeno.

#### **4.1.7 Encapsulação por gelificação iônica**

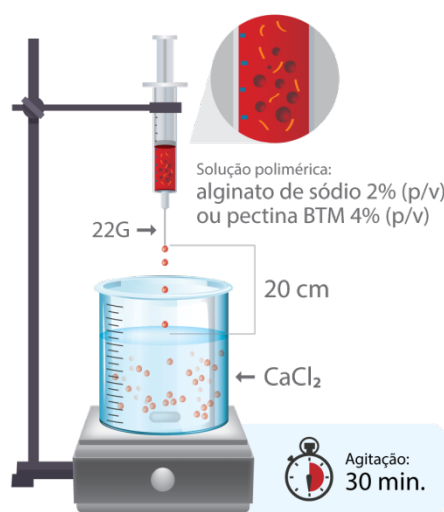
O extrato rico em licopeno foi adicionado de alginato de sódio 2% (p/v) ou pectina parcialmente amidada com baixo teor de metoxilas (BTM) 4% (p/v) e a solução foi imersa em um banho maria a 50°C por 6 minutos para melhor dissolução do material de parede. Essas concentrações foram selecionadas em ensaios preliminares, como as mínimas concentrações necessárias para se obter partículas com formato esférico.

A encapsulação foi realizada com o auxílio de uma seringa com agulha de calibre 22G, acoplada a um suporte universal em uma altura de 20 cm, sobre um banho de cloreto de cálcio 2% (p/v), permanecendo sob agitação magnética durante 30 minutos para o endurecimento das partículas (Figura 13). Em seguida, as esferas úmidas foram peneiradas e lavadas com água destilada para remoção dos íons de cálcio remanescentes. O procedimento adotado foi

realizado de acordo com a metodologia de Belscak-Cvitanovic et al. (2015) com algumas alterações.

Para obtenção das esferas secas, as esferas úmidas foram transferidas para placas de Petri e submetidas à secagem a vácuo em estufa por 24 horas a 60°C no final do processamento.

As esferas úmidas e secas foram armazenadas em recipientes de plástico com tampa sob refrigeração e congelamento, respectivamente, para análises posteriores.



**Figura 13:** Processo de encapsulação por gelificação iônica.

#### 4.1.8 Encapsulação por *Spray drying*

Para obtenção dos pós por *spray drying* foram utilizados os agentes carreadores maltodextrina 10 DE (MD) e a mistura de maltodextrina + amido modificado Capsul<sup>®</sup> (National Starch) (MD + Capsul<sup>®</sup>), na proporção 1:1 (m/m), escolhidos com base no trabalho de Souza et al. (2018), que trabalhou com microencapsulação de um concentrado de tomate rico em licopeno. A relação entre o teor de sólidos totais do extrato e o agente encapsulante foi de 1:2.

O material de parede foi adicionado ao concentrado de licopeno e homogeneizado. Em seguida, a microencapsulação foi realizada em um *spray dryer* LabPlant SD-06 (Huddersfield, Reino Unido). As condições do processo foram: temperatura de entrada e saída de 170°C e 75°C, respectivamente, pressão de ar comprimido de 2,5 bar, velocidade média do ar de 4,3 m/s e vazão de alimentação de 0,4 L/h.

O material seco foi acondicionado em embalagem de polietileno laminado, selado e armazenado em dessecador à temperatura ambiente para as posteriores análises físicas.



**Figura 14:** Processo de microencapsulação por *Spray Drying*.

#### **4.1.9 Caracterização do suco *in natura* de melancia e do concentrado de licopeno**

##### **4.1.9.1 Teor de sólidos solúveis**

O teor de sólidos solúveis foi determinado com o auxílio de um refratômetro digital portátil modelo Pal-3 da marca Atago<sup>®</sup> (Ribeirão Preto, SP) com escala em graus °Brix, segundo a metodologia descrita pela A.O.A.C. (2016).

##### **4.1.9.2 pH**

O pH foi determinado em pHmetro modelo 785 DMP Titrino (Metrohm, Herisau, Suíça), com leitura direta a 25°C, segundo o método da A.O.A.C. (2016).

##### **4.1.9.3 Acidez total titulável**

A acidez total titulável foi determinada em titulador automático modelo 785 DMP Titrino (Metrohm, Herisau, Suíça), utilizando uma solução de NaOH na concentração de 0,1 M, de acordo com o método potenciométrico descrito na A.O.A.C. (2016).

#### 4.1.9.4 Capacidade antioxidante

A capacidade antioxidante foi determinada de acordo a metodologia reportada por Re et al. (1999), utilizando o extrato hexânico obtido pela metodologia descrita por Sadler et al. (1990), com algumas alterações realizadas por Perkins et al. (2001). Para obtenção do extrato hexânico, aproximadamente 0,2 g de amostra foram pesados em um balão volumétrico âmbar de 25 mL e adicionou-se 10 mL de uma mistura de solventes hexano: acetona: etanol na proporção 2:1:1(v/v/v). Em seguida, o balão foi submetido à agitação magnética. Após 15 min de agitação foi adicionado 1,5 mL de água destilada e a solução permaneceu sob agitação por mais 5 minutos. Ao final da extração, os balões foram deixados em repouso para que ocorresse a separação da fase hexânica.

Posteriormente, a reação foi realizada utilizando 200 µL de amostra (fase hexânica) e 1,8 mL da solução etanólica de ABTS<sup>+</sup> (ácido 2,2'-azino-bis- (3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico). Após 25 minutos de reação, a leitura no comprimento de onda 734nm foi realizada em um espectrofotômetro Shimadzu<sup>®</sup> UV-1800 (Kyoto, Japão). A reação foi realizada sob abrigo da luz e em temperatura ambiente.

Para qualificação da capacidade antioxidante foi construída uma curva padrão utilizando Trolox (6-hidroxi – 2,5,7,8 – tetrametilcromo – 2 – ácido carboxílico 97% de pureza, Sigma-Aldrich<sup>®</sup> Brasil, São Paulo) nas concentrações de 100, 500, 1000, 1500 e 2000 µM em solução etanólica 95%. O hexano foi utilizado como branco nas corridas realizadas e na substituição da amostra.

Os resultados foram expressos como capacidade antioxidante equivalente ao Trolox (TEAC) em µmol/g de amostra.

#### 4.1.9.5 Teor de licopeno

Para a determinação do teor de licopeno, foi realizada a análise espectrofotométrica do conteúdo total de carotenoides presente na amostra, uma vez que este é o carotenoide predominante na melancia. A análise foi realizada em duplicata, de acordo com o método descrito por Rodriguez-Amaya (2001) e Pacheco (2009).

Para extração dos carotenoides foram pesados em uma balança analítica cerca de 0,4 g e 0,1g do suco *in natura* e concentrado, respectivamente. A amostra foi macerada em um graal de porcelana adicionando acetona e celite em quantidade suficiente para auxiliar na maceração para rompimento das fibras. A mistura foi filtrada sob vácuo em um funil de vidro com placa sinterizado e o extrato cetônico foi recolhido em um kitassato. Este procedimento

foi realizado duas vezes para garantir a extração total dos carotenoides presentes na amostra. O extrato foi transferido para um funil de separação de 250 mL contendo aproximadamente 10 mL de éter de petróleo. Em seguida, foi adicionada água Milli-Q para eliminar a acetona presente na fase aquosa inferior. A lavagem do extrato foi realizada aproximadamente 3 vezes para eliminação residual da acetona. A solução etérea foi transferida para um balão de 25 mL com o auxílio de um funil contendo lã de vidro e sulfato de sódio anidro. O funil de separação e o funil utilizado para transferência do extrato foram lavados com éter de petróleo e o balão volumétrico foi avolumado com este mesmo reagente. Posteriormente, a leitura da absorbância foi realizada no comprimento de onda 470 nm a fim de minimizar a interferência de outros carotenoides presentes na melancia.

O cálculo do teor de carotenoides totais foi realizado de acordo com a Equação (1):

$$CT \left( \frac{\mu g}{100g} \right) = \frac{AxVx 1000000}{A_{1cm}^{1\%} x M} \quad 1)$$

Onde: A = absorbância da solução; V = volume final da solução; CT = carotenoides totais ( $\mu g/100g$ ); M = massa da amostra tomada na análise (g);  $A_{1cm}^{1\%}$  = coeficiente de extinção ou coeficiente de absorvidade molar do licopeno em éter de petróleo (3450) (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

#### 4.1.9.6 Perfil de carotenoides

Após a extração dos carotenoides descrita no item 4.2.5.5, foi realizada a secagem de 2 mL do extrato etéreo em frasco de vidro utilizando ar comprimido. O pigmento seco foi suspenso em 200  $\mu L$  de acetona seguido de agitação em vórtex por 5 segundos. Em seguida, o extrato foi transferido para um *vial* com redutor de volume para posterior injeção no cromatógrafo líquido Alliance 2695 da Waters® (Milford, USA).

O perfil de carotenoides presentes no suco de melancia *in natura* e no concentrado de licopeno foi determinado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) utilizando coluna de fase reversa YCM Carotenoid S-3® de 4,6 x 250 nm com detector de rede de fotodiodos UV/Vis de 300 a 600 nm. Foi utilizado gradiente de eluição com fases móveis metanol (A) e éter de metil terc-butil (B). As demais condições cromatográficas foram: temperatura da coluna de 33°C, fluxo de 0,8mL/min, volume padrão de injeção de 15  $\mu L$  e o tempo da corrida de 28 min. A quantificação dos carotenoides foi determinada comparando o tempo de retenção e o espectro de absorção (PACHECO et al., 2014).



#### 4.1.9.7 Quantificação de açúcares

Os açúcares foram extraídos de acordo com a metodologia descrita por Macrae (1998). Para o preparo da amostra, cerca de 1g de amostra foi pesada em um balão volumétrico de 20 mL e adicionou-se 10 mL de água ultrapurificada (Milli-Q). Em seguida, o balão volumétrico foi submetido a um banho de ultrassom durante 20 minutos para extração dos açúcares glicose, frutose e sacarose presentes na amostra. Posteriormente, adicionou-se 5 mL de acetonitrila e avolumou-se o balão com água ultrapurificada. A solução foi filtrada com o auxílio de papel de filtro para o *vial* do injetor automático. O método baseia-se na separação cromatográfica da amostra em coluna de fase reversa e consequente determinação da concentração dos açúcares por CLAE, utilizando método de padronização externa. As condições cromatográficas utilizadas foram coluna Amino 30cm x 4,6 mm (High Performance Carbohydrate) operando a temperatura ambiente, fase móvel acetonitrila 75%, fluxo: 1,4 mL/min, detector de índice de refração, temperatura interna do detector de 45°C e volume de injeção de 20 µL.

#### 4.1.10 Caracterização das esferas produzidas por Gelificação Iônica e *Spray Drying*

##### 4.1.10.1 Retenção de licopeno

A retenção de licopeno (R) nas partículas obtidas por gelificação iônica e por *spray drying* foi determinada de acordo com a Equação (2):

$$R (\%) = \frac{(\text{Teor de licopeno total das partículas/Sólidos Totais})}{(\text{Teor de licopeno inicial do concentrado/Sólidos Totais})} \times 100 \quad 2)$$

O teor de licopeno foi determinado de acordo com o método descrito no Tópico 4.1.10.3.

##### 4.1.10.2 Rendimento do pó

O rendimento do pó obtido pela secagem em *spray dryer* foi calculado de acordo com a Equação (3):

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{(\text{Massa do pó coletado})}{(\text{Sólidos Totais da emulsão alimentada})} \times 100 \quad 3)$$

#### 4.1.10.3 Teor de Licopeno

Para avaliar a concentração de licopeno das partículas produzidas por gelificação iônica, foram pesadas aproximadamente 150 mg das esferas úmidas e 20 mg das esferas secas. Estas foram dissolvidas em um eppendorf contendo 1 mL de solução de citrato de sódio (10% p/v) e submetidas ao banho com agitação a 37°C e 100 rpm durante 20 minutos (DELADINO et al., 2008). Em seguida, foi realizada a análise espectrofotométrica do conteúdo total de carotenoides de acordo com o método descrito no Tópico 4.2.5.5.

Quanto à análise dos pós obtidos por *spray drying* foram pesadas em torno de 30 mg em um *becker* de vidro de 5 mL seguida da análise espectrofotométrica sem necessitar de uma prévia dissolução das partículas em citrato de sódio.

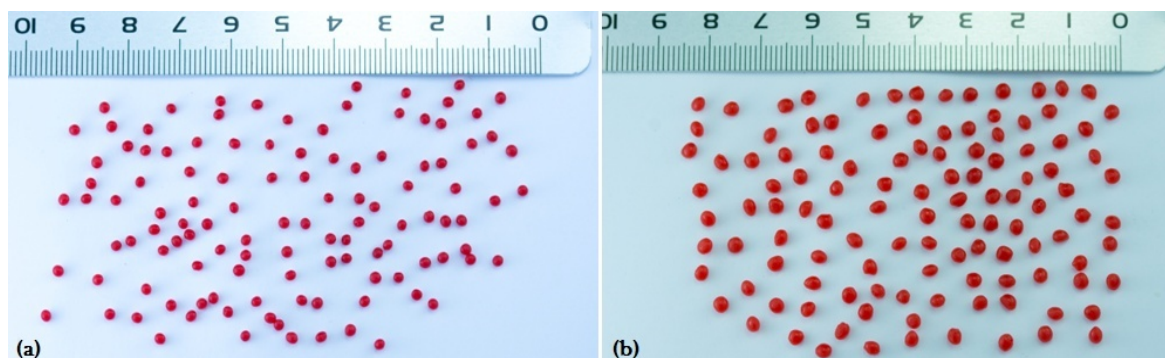
#### 4.1.10.4 Sólidos Totais

O teor de sólidos totais foi determinado mediante secagem do material em estufa a vácuo a 60°C até obtenção de massa constante, segundo a metodologia descrita pela A.O.A.C. (2016).

#### 4.1.10.5 Tamanho das partículas

A distribuição do tamanho das partículas secas produzidas por gelificação iônica e por *spray drying* foi analisada em um equipamento de difração a laser SDC – Microtrac S3500 (Microtrac, Montgomery Ville, USA), utilizando isopropanol como meio dispersante, sendo realizadas 6 leituras para cada amostra. A análise foi realizada em duplicata. Os resultados foram expressos pelo diâmetro médio  $D_{50}$ , relativo à mediana da distribuição. Além disso, foi calculado o *span* da distribuição das partículas a fim de medir sua dispersibilidade. Este valor foi calculado pela equação  $(D_{90} - D_{10})/D_{50}$ , onde  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}$  são os diâmetros em 10, 50 e 90% de volumes cumulativos, respectivamente (ISMAIL et al., 2016).

Para calcular o tamanho das esferas úmidas de alginato e pectina foram utilizadas imagens contendo 115 partículas (Figura 15), retiradas por uma câmara fotográfica modelo Nikon D7200 (Nikon Corporation, Tailândia) equipada com lente Sigma F2.8 Ex Macro, distância focal de 105 mm, ISO-160 e abertura máxima de 3,5. Em seguida, o tamanho das partículas foi mensurado com o auxílio do programa Image-J utilizado para análise de imagens científicas. Foram medidos o menor e o maior diâmetro de cada partícula, e o diâmetro foi expresso como a média destes (KUMARA et al., 2012).



**Figura 15:** Fotografia das esferas de (a) Alginato-Ca e (b) Pectina-Ca.

Foto retirada por: Sidney Pacheco.

#### 4.1.10.6 Morfologia das partículas

A morfologia das partículas secas obtidas por gelificação iônica e por *spray drying* foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram fixadas em um suporte metálico (*stub*) com uma fita adesiva de dupla face condutora convencional. Logo após, as amostras foram então observadas em um microscópio eletrônico de varredura, modelo TM 3000 (Tabletop Microscope Hitachi, Tóquio, Japão), com o programa TM 3000, operando com 15 kV.

A circularidade das esferas úmidas foi determinada por uma ferramenta fornecida pelo programa ImageJ. A circularidade foi calculada pela fórmula  $4\pi \times (\text{área} / \text{perímetro}^2)$ , onde o valor mais próximo de 1 indica um círculo perfeito e valor mais aproximado de 0 representa um polígono cada vez mais alongado (KUMARA et al., 2012).

#### 4.1.10.7 Análise termogravimétrica (TGA)

O perfil de degradação térmica das partículas foi avaliado por análise termogravimétrica sob atmosfera controlada de  $N_2$ , em equipamento modelo Pyris 1 TGA (Perkin Elmer, USA). Foram pesados cerca de 5 mg de cada amostra e em seguida inseridos no equipamento. As medidas de porcentagem de perda de massa foram realizadas dentro da faixa de temperatura de 25°C a 700°C, a uma taxa de aquecimento 10°C/min.

#### 4.1.11 Resistência à temperatura e ao pH

Para avaliar a resistência do licopeno presente nas esferas produzidas por gelificação iônica ao tratamento térmico, as esferas úmidas e secas foram colocadas em banho-maria, em

um *shaker* modelo Ma093 (Marconi, Piracicaba, SP) com temperatura de 65°C ou 90°C, a 60 rpm, por 30 minutos.

Para avaliar a influência de diferentes pHs sobre a estabilidade do licopeno, as amostras foram expostas a três diferentes soluções aquosas com pH 2,0, 5,0 e 8,0, sob agitação magnética, por uma hora. O ajuste destas soluções foi realizado com soluções de HCl 0,1M ou NaOH 0,1M (CÉLIS, 2009).

Para calcular a perda de licopeno, o teor de licopeno foi analisado antes e depois de cada tratamento segundo a metodologia descrita no Item 4.2.5.5. Os resultados da estabilidade foram expressos pela razão entre a concentração de licopeno verificada em cada tempo e a concentração inicial do mesmo ( $C/C_0$ ).

#### **4.1.12 Estabilidade a diferentes condições de armazenamento**

A estabilidade do licopeno presente nas partículas secas foi avaliada durante 56 dias (8 semanas). Para tanto, as partículas foram armazenadas em quatro temperaturas: -10°C (em congelador) como controle, 7°C (em incubadora B.O.D., LT 320T, LimaTec, Cruz das Almas - BA), 25°C (em incubadora B.O.D., LT 320T, LimaTec, Cruz das Almas - BA) e 40°C (em estufa SPLabor<sup>®</sup>, Vila Formosa, SP). No caso das partículas úmidas de alginato e pectina, estas foram estocadas somente sob refrigeração (7°C), devido aos possíveis danos e deteriorações que poderiam ocorrer nas esferas se armazenadas em outra condição.

As esferas úmidas foram analisadas quanto ao teor de licopeno semanalmente até o final da estocagem e as secas semanalmente durante as quatro primeiras semanas e após quinzenalmente. Os resultados foram expressos pela razão entre a concentração de licopeno verificada em cada tempo e a concentração inicial do mesmo ( $C/C_0$ ).

#### **4.1.13 Análise estatística**

O teste t de *student* foi aplicado para avaliar os dados da caracterização do suco *in natura*, do concentrado de licopeno, das esferas úmidas, secas e dos pós obtidos por *spray drying*, com nível de significância de 5% ( $p \leq 0,05$ ).

Os resultados da resistência e estabilidade das esferas e dos pós foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e o teste de *Fisher* com nível de significância de 5% ( $p \leq 0,05$ ).

O programa utilizado foi o STATISTICA<sup>®</sup> versão 10,0 (StatSoft, Tulsa, USA).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização do suco de melancia *in natura* e do concentrado de licopeno

#### 5.1.1 Caracterização físico-química

A Tabela 2 apresenta os resultados da caracterização do suco de melancia *in natura*, antes de ser alimentado no sistema e do concentrado de licopeno obtido após o processo de MF/DF.

**Tabela 2:** Caracterização físico-química do suco de melancia *in natura* e do concentrado de licopeno.

Análises	<i>In natura</i>	Concentrado
Acidez Total Titulável (g/100g)	2,7 ± 0,02 <sup>a</sup>	1,94 ± 0,07 <sup>b</sup>
pH	5,65 ± 0,02 <sup>a</sup>	5,05 ± 0,01 <sup>b</sup>
Sólidos solúveis (°Brix)	8,9 ± 0,05 <sup>a</sup>	1,5 ± 0,05 <sup>b</sup>
Teor de licopeno (µg/g)	61,03 ± 0,8 <sup>a</sup>	220,57 ± 8,4 <sup>b</sup>
Capacidade antioxidante (µmol Trolox/g)	0,48 ± 0,05 <sup>a</sup>	1,51 ± 0,13 <sup>b</sup>

Valores na mesma linha acompanhado por letras minúsculas diferentes apresentam diferença significativa entre si ( $p \leq 0,05$ ).

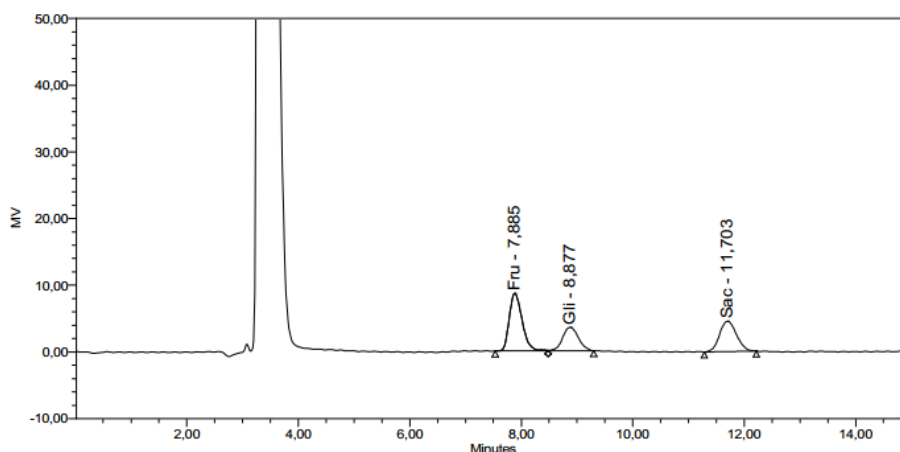
O fator de concentração (FC) do licopeno, calculado pelo aumento da concentração do carotenoide após o processo de MF/DF, foi de 3,6 vezes. Além disso, também foi observado um aumento da capacidade antioxidante em 3,14 vezes, indicando que o teor de licopeno e a capacidade antioxidante apresentaram comportamentos relativamente similares. Isto pode sugerir que a capacidade de sequestro de radicais ABTS<sup>+</sup> pode estar fortemente relacionada à concentração de licopeno.

Os valores encontrados na caracterização do produto obtido após a MF/DF, quanto ao teor de licopeno, sólidos solúveis, pH, capacidade antioxidante e acidez total titulável foram relativamente próximos aos encontrados por Oliveira et al. (2016). Os autores verificaram 273,03 µg/g de licopeno, 1,0 °Brix, pH igual a 5,72, capacidade antioxidante pelo método ABTS de 2,27 µmol Trolox/g e acidez total titulável de 1,54 g/100g.

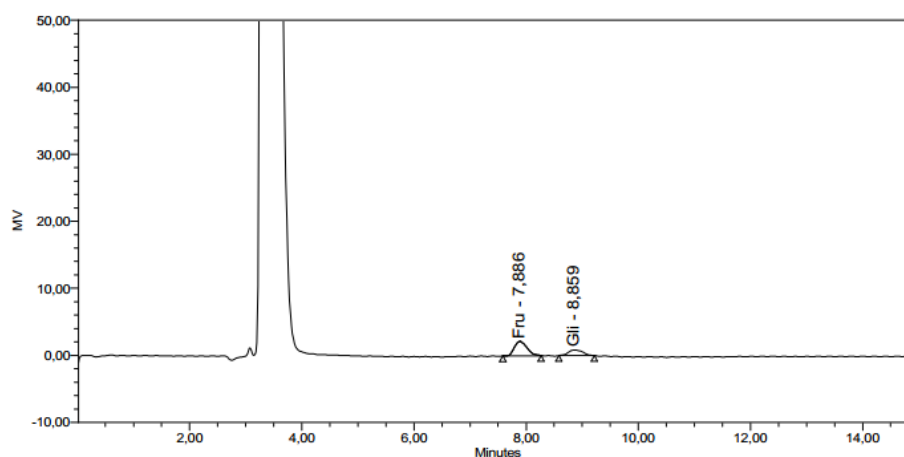
Resultados encontrados para pH, teor de licopeno, umidade e sólidos solúveis e totais referentes ao suco *in natura* de melancia foram consistentes com os encontrados por Feng et al. (2013) e Oberoi e Sogi (2015b). Pequenas diferenças encontradas entre os resultados podem ser justificadas pelas diferentes condições climáticas, região de cultivo, variedades do fruto, estágio de maturação, e condições de processamento do suco (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001; CHITARRA e CHITARRA, 2006; PÉREZ-CONESA et al., 2009).

### 5.1.2 Identificação e quantificação de açúcares

As Figuras 16 e 17 apresentam os cromatogramas de açúcares identificados no suco de melancia *in natura* e no concentrado de licopeno determinados por CLAE.



**Figura 16:** Picos cromatográficos de açúcares identificados no suco de melancia *in natura*.



**Figura 17:** Picos cromatográficos de açúcares identificados no concentrado de licopeno após a diafiltração.

No cromatograma do suco de melancia (Figura 16) foram detectados três picos, em 7,8, 8,8 e 11,70 min, referentes aos açúcares frutose, glicose e sacarose, respectivamente. Quanto ao cromatograma do concentrado de licopeno (Figura 17) foram identificados somente frutose e glicose com tempos de retenção de 7,8 e 8,8 min, respectivamente.

As concentrações encontradas de cada açúcar nas amostras estão apresentadas na Tabela 3. Para o suco de melancia, a ordem decrescente de concentração foi frutose > sacarose > glicose, enquanto para o concentrado de licopeno, a ordem foi frutose > glicose. O primeiro pico eluído nos dois cromatogramas em aproximadamente 4 minutos representa o pico do solvente.

O processo de MF/DF do suco reduziu aproximadamente 6 vezes a quantidade de sólidos solúveis presentes no suco de melancia (Tabela 2). Mediante a identificação e quantificação dos açúcares presentes no suco *in natura* e no concentrado de licopeno, foi possível observar que esta diminuição dos teores de sólidos solúveis está associada à perda significativa dos teores de açúcares (frutose, glicose e sacarose) após o processo de lavagem (diafiltração) da fração retida no processo de MF, sendo possível observar que não foi detectado sacarose no concentrado de licopeno (Tabela 3).

Oliveira et al. (2016) analisaram dois desenhos experimentais estudando a ordem dos processos de concentração (MF) e diafiltração do suco de melancia. A condição que apresentou melhor eficiência na concentração do licopeno e economia do volume de água utilizado no processo foi a microfiltração/diafiltração, quando comparada à diafiltração seguida de microfiltração. Com o processo de MF/DF verificou-se uma diminuição de 6,14 vezes do teor de sólidos solúveis, comparando-se o suco *in natura* e o produto concentrado/diafiltrado.

**Tabela 3:** Perfil de açúcares contidos no suco de melancia *in natura* e diafiltrado.

<b>Açúcar</b>	<b><i>In natura</i></b>	<b>Concentrado</b>
<b>Frutose (g/100g)</b>	2,71 ± 0,09 <sup>a</sup>	0,95 ± 0,02 <sup>b</sup>
<b>Glicose (g/100g)</b>	1,66 ± 0,04 <sup>a</sup>	0,59 ± 0,02 <sup>b</sup>
<b>Sacarose (g/100g)</b>	1,99 ± 0,03 <sup>a</sup>	ND <sup>b</sup>

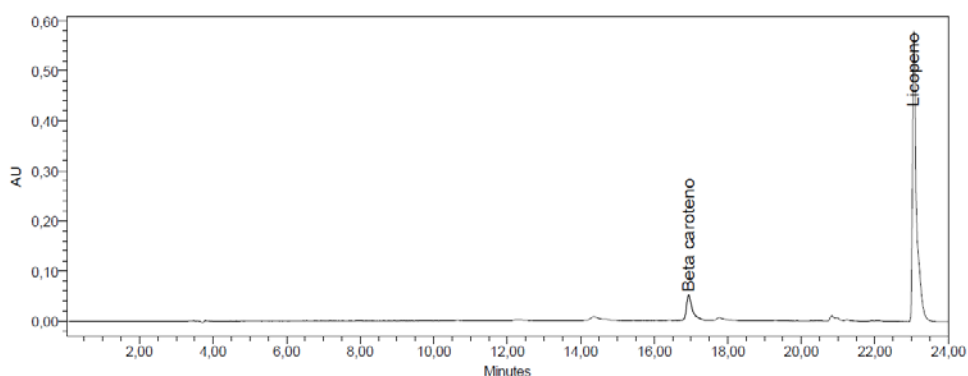
Valores na mesma linha acompanhado de letras minúsculas diferentes apresentam diferença significativa entre si ( $p \leq 0,05$ ).

O suco de melancia não contém somente o licopeno em sua matriz, mas também outros compostos que são combinados, com destaque para os açúcares (GOMES, 2009). A microfiltração permite a passagem de açúcares, porém não permite a passagem das fibras que estão associadas ao licopeno. Dessa forma, durante a microfiltração houve a concentração de licopeno na fração retida, porém o teor de açúcares se manteve igual ao do volume alimentado. Nesse sentido, o processo de diafiltração foi uma alternativa encontrada para diminuir os teores de açúcares presentes no concentrado de licopeno, funcionando como uma “lavagem” para remoção destes compostos.

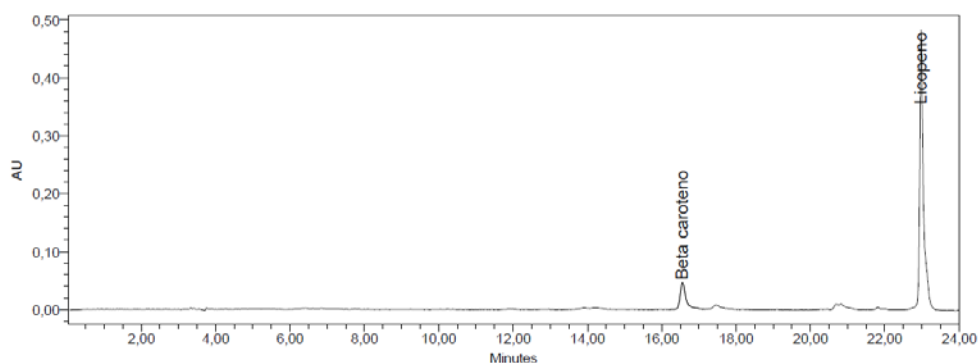
Oberoi e Sogi (2015b) estudando três variedades de melancia verificaram que a variação de açúcares redutores presentes nos sucos foi de 2,9-3,7 g/100g e para açúcares totais de 7,76 g/100g. No presente trabalho foram encontrados valores aproximados, porém maiores, de 4,37 g/100g para açúcares redutores (frutose + glicose) e 6,36 g/100g para açúcares totais (Tabela 3).

### 5.1.3 Identificação e quantificação dos carotenoides

Através dos cromatogramas obtidos na análise de carotenoides das duas amostras (Figuras 18 e 19), foi possível observar que o suco de melancia *in natura* e o concentrado de licopeno apresentaram o mesmo perfil de carotenoides, sendo identificada a presença de  $\beta$ -caroteno e licopeno *all-trans* eluídos em torno de 17 e 23 min, respectivamente. Além disso, não foi possível identificar isômeros de licopeno nas duas amostras, mostrando que o processamento de MF/DF preservou o composto bioativo.



**Figura 18:** Picos cromatográficos de carotenoides identificados no suco de melancia *in natura*.



**Figura 19:** Picos cromatográficos de carotenoides identificados no concentrado de licopeno.

Apesar das amostras terem apresentado o mesmo perfil, a concentração dos carotenoides identificados foi diferente, observando-se valores significativamente maiores destes compostos no concentrado de licopeno, resultado esperado para o processo de concentração por membrana aplicado (Tabela 4).



**Tabela 4:** Perfil de carotenoides contidos no suco de melancia *in natura* e no concentrado de licopeno.

<b>Carotenoides</b>	<b><i>In natura</i></b>	<b>Concentrado</b>
<b><math>\beta</math>-caroteno (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	$7,06 \pm 0,6^a$	$24,90 \pm 0,37^b$
<b>Licopeno (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	$49,72 \pm 2,07^a$	$169,25 \pm 25,18^b$
<b>TOTAL (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>	56,78	194,15

Valores na mesma linha acompanhado de letras minúsculas diferentes apresentam diferença significativa entre si ( $p \leq 0,05$ ).

Foi possível observar também que do total de carotenoides encontrados em cada amostra (soma da concentração de  $\beta$ -caroteno e licopeno apresentado na Tabela 4), 87 % se refere ao licopeno, e 13% ao  $\beta$ -caroteno. Este resultado confirma que a melancia é uma matriz rica em licopeno, como reportado na literatura (KONG et al., 2017).

## 5.2 Encapsulação por gelificação iônica

### 5.2.1 Teor de sólidos totais, licopeno e eficiência de encapsulação

A Tabela 5 apresenta o teor de sólidos totais e de licopeno referentes às esferas úmidas e secas, produzidas por gelificação iônica, utilizando alginato e pectina como agentes encapsulantes.

**Tabela 5:** Teor de sólidos totais e licopeno das esferas úmidas e secas de alginato e pectina.

<b>Análises</b>	<b>Alginato úmida</b>	<b>Pectina úmida</b>	<b>Alginato seca</b>	<b>Pectina seca</b>
<b>Sólidos Totais (g/100g)</b>	$5,93 \pm 0,33^a$	$5,71 \pm 0,09^a$	$86,62 \pm 0,88^b$	$93,76 \pm 1,01^c$
<b>Licopeno (<math>\mu\text{g/g M.S}</math>)</b>	$6375,62 \pm 10,56^b$	$4007,28 \pm 6,77^c$	$6692,13 \pm 69,25^a$	$4220,90 \pm 57,50^b$

Letras diferentes em uma mesma linha representam que as amostras diferem significativamente entre si ( $p \leq 0,05$ ).

Observou-se que não houve diferença significativa entre os valores de sólidos encontrados para as esferas úmidas de alginato e pectina, embora a concentração de pectina utilizada na encapsulação tenha sido maior que a de alginato. As partículas úmidas apresentaram um teor de umidade de aproximadamente 94%, mostrando que esferas formuladas com alginato e pectina pelo método aplicado formam uma rede tridimensional hidrofílica, com elevada capacidade de retenção de água (SAKIYAMA-ELBERT e HUBBELL, 2001; BELSCAK-CVITANOVIC et al., 2016). Resultados de umidade superior a 94% também foram encontrados por Célis (2014) estudando esferas de alginato e pectina, Li

et al. (2016) encapsulando ácido gálico com alginato de sódio e por Belscak-Cvitanovic et al. (2016) utilizando alginato e pectina como material de parede no processo de gelificação iônica para encapsulação de polifenóis e  $\beta$ -caroteno.

As partículas secas produzidas com pectina e alginato apresentaram teores de umidade de 6,24% e 13,38%, respectivamente. O alto teor de umidade nas partículas pode comprometer seu tempo de vida útil, devido à facilidade de proliferação de microorganismos com o tempo de armazenamento (KAYA et al., 2007). Desta forma, as esferas secas tendem a apresentar uma maior estabilidade durante a estocagem.

As partículas secas apresentaram teores de licopeno expresso em massa seca de 6692,13  $\mu\text{g/g}$  e 4220,90  $\mu\text{g/g}$  para alginato e pectina, respectivamente, apresentando um teor de licopeno um pouco maior em relação às partículas úmidas.

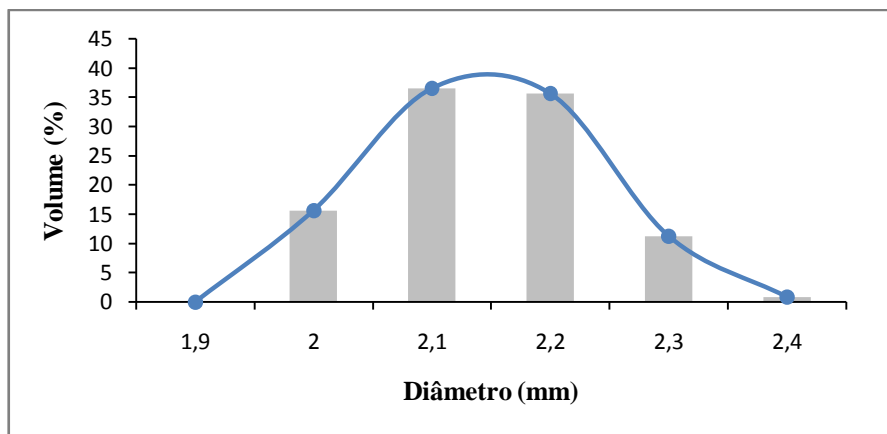
A retenção do licopeno calculada para as duas formulações foi de 100%, o que pôde ser comprovado visualmente pela coloração do banho de gelificação, que permaneceu incolor, não sendo detectada a presença de licopeno (Figura 20). Alta eficiência de encapsulação, acima de 90%, também foi reportada por Chan (2011) e Célis (2014), na encapsulação de óleo de palma e de girassol, respectivamente.



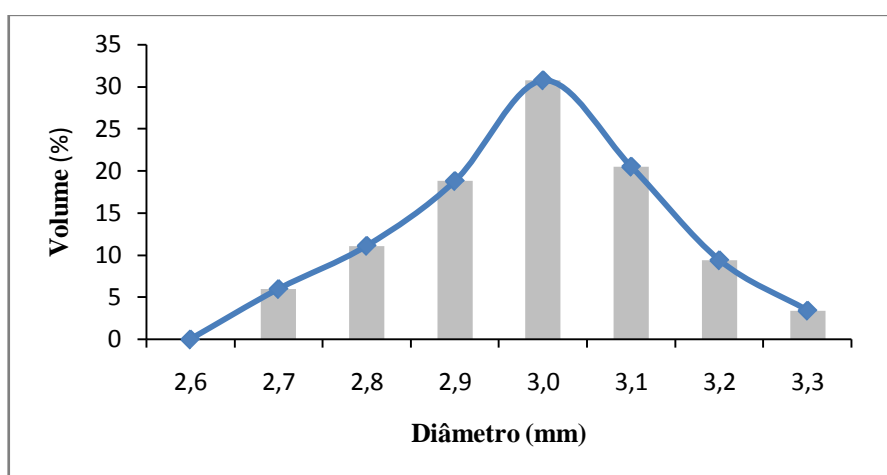
**Figura 20:** Retenção do licopeno no processo de gelificação iônica.

### 5.2.2 Tamanho de partículas

As distribuições do tamanho de partículas das esferas úmidas de alginato e pectina estão apresentadas nas Figuras 21 e 22.



**Figura 21:** Distribuição do tamanho de partículas úmidas de alginato contendo concentrado de licopeno.



**Figura 22:** Distribuição do tamanho de partículas úmidas de pectina contendo concentrado de licopeno.

Quanto às esferas de alginato, foi possível observar que a faixa de diâmetro das partículas variou de 1,91 a 2,4 mm e que a maioria das partículas apresentou diâmetro entre 2,0 e 2,2 mm. A faixa de diâmetro das esferas de pectina variou de 2,65 a 3,26 mm, mostrando que estas partículas apresentaram diâmetros maiores do que as esferas de alginato. Este resultado pode ser atribuído à menor proporção de material de parede utilizada nas esferas de alginato.

Os diâmetros médios ( $D_{50}$ ) das esferas de alginato e de pectina foram de 2,09 e 2,93 mm, respectivamente (Tabela 6).

No estudo de Paula et al. (2010) utilizando diferentes concentrações de solução de alginato de sódio (1,5%, 2,5% e 5%) na encapsulação de óleo essencial de croton (mantendo a razão 1:1 de alginato: óleo), os autores verificaram que o diâmetro das partículas variou de 0,71 a 1,46 mm. Concluíram que o aumento da concentração de alginato influenciou diretamente no diâmetro das partículas, que também aumentou, provavelmente devido à maior viscosidade da solução polimérica.

Wang et al. (2018) verificaram tamanho médio de aproximadamente 2,2 mm para partículas úmidas de biomassa de bambu com 1% de alginato (p/v) e de 0,5 mm após a secagem das esferas, resultado similar ao encontrado no presente estudo.

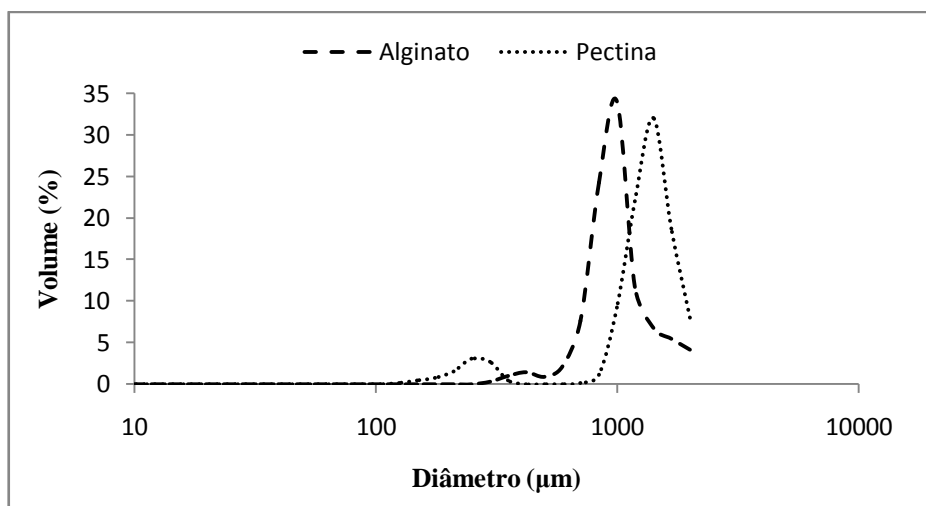
Patel et al. (2017) reportaram que o tempo de gelificação é outro fator que interfere no tamanho das partículas quando observaram que o aumento do tempo de endurecimento das esferas de alginato acarretou a formação de partículas menores. Segundo os autores, este comportamento se deve à diminuição da solubilidade do alginato durante o processo de gelificação, devido à diferença de solubilidade dos dois sais (alginato de  $\text{Ca}^{2+}$  < alginato de  $\text{Na}^+$ ), o que provoca sinerese, onde a água se difunde das partículas para a solução catiônica. A diminuição da quantidade de água nas partículas promove a diminuição do volume ocupado nas esferas e conseqüentemente a obtenção de partículas menores.

A uniformidade da distribuição do tamanho de partículas foi avaliada através do parâmetro *span*, calculado como  $(D_{90} - D_{10})/D_{50}$ , onde  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}$  são os diâmetros em 10, 50 e 90% de volumes cumulativos, respectivamente. Para que a distribuição das partículas seja considerada homogênea, o valor de *span* deve ser inferior a 1 (ISMAIL et al., 2016). Desta forma, a distribuição do tamanho das partículas de alginato e pectina foi homogênea, apresentando valores de *span* menor que 1.

**Tabela 6:** Diâmetro médio ( $D_{50}$ ), *span* e faixa de diâmetros das partículas úmidas de alginato e pectina.

<b>Amostra</b>	<b>Diâmetro médio <math>D_{50}</math> (mm)</b>	<b><i>Span</i></b>	<b>Faixas de diâmetros das partículas (mm)</b>
Alginato	2,09	0,114	1,91 a 2,31
Pectina	2,93	0,126	2,65 a 3,26

A distribuição de tamanho das partículas secas de alginato e pectina contendo o concentrado de licopeno encontra-se na Figura 23.



**Figura 23:** Distribuição do tamanho das esferas de alginato e pectina com concentrado de licopeno.

As duas amostras analisadas apresentaram uma distribuição de tamanho unimodal e diâmetro médio  $D_{50}$  de 918,1  $\mu\text{m}$  e 1244,0  $\mu\text{m}$  para alginato e pectina, respectivamente. O tamanho das partículas de alginato variou de 296 a 2000  $\mu\text{m}$  e das de pectina variou entre 124 e 2000  $\mu\text{m}$  (Tabela 7).

A concentração de pectina utilizada pode ter acarretado a formação de esferas maiores, pois vários fatores influenciam o tamanho e a forma das partículas produzidas por gelificação iônica, como diâmetro da agulha, distância da agulha para solução gelificante, tempo de endurecimento das partículas na solução catiônica, além da concentração e estrutura dos polissacarídeos (SMRDEL et al., 2008; RACOVITA et al., 2009).

Além disso, a literatura reporta alguns trabalhos em que as partículas formuladas com alginato apresentaram um tamanho menor quando comparadas com as de pectina. Este comportamento se deve à estrutura dos polissacarídeos, sendo que o alginato forma uma estrutura mais reticulada que promove um maior encolhimento da estrutura do gel do polímero e diminuição do seu tamanho (SANDOVAL-CASTILLA et al., 2010; NAYAK et al., 2013; CÉLIS, 2014).

Smrdel et al. (2008) observaram que o tempo mais prolongado de contato das esferas de alginato de cálcio com o banho gelificante diminuiu o diâmetro frontal das partículas de 1,91 para 1,33 mm, devido a uma maior reticulação das esferas de alginato de cálcio.

Nayak et al. (2013) estudaram esferas secas de alginato carregadas com mucilagem produzidas por gelificação iônica utilizando uma agulha de calibre 21. Os autores observaram que o aumento da incorporação de mucilagem e do polímero promoveu a formação de partículas maiores, devido ao aumento da viscosidade da solução biopolimérica. O tamanho médio das partículas variou de 0,80 a 1,47 mm.

De acordo com os valores de *span* encontrados para as partículas secas de alginato e pectina (Tabela 7), observou-se que as duas amostras não diferiram significativamente entre si e que apresentaram *span* menor que 1, indicando uma distribuição homogênea do tamanho das partículas.

Hosseini et al. (2013) encontraram resultados similares aos do presente estudo quando incorporaram diferentes concentrações de óleo essencial em microcápsulas de alginato por múltiplas emulsões/gelificação iônica e verificaram homogeneidade na distribuição das microcápsulas produzidas, com valores de *span* variando de 0,44 a 0,69.

Desta forma, o método de gelificação pode ser considerado uma técnica eficiente para a produção de esferas com aparência regular e tamanho uniforme (PASUKAMONSET et al., 2016).

Comparando o tamanho das partículas úmidas e secas, observou-se que a secagem das esferas úmidas promoveu o encolhimento das partículas devido à evaporação da água, como esperado.

**Tabela 7:** Diâmetro médio ( $D_{50}$ ), *span* e faixa de diâmetros das partículas secas de alginato e pectina.

<b>Amostra</b>	<b>Diâmetro médio <math>D_{50}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><i>Span</i></b>	<b>Faixas de diâmetros das partículas (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
Alginato	918,1 <sup>a</sup>	0,63 <sup>a</sup>	296 a 2000
Pectina	1244,0 <sup>b</sup>	0,81 <sup>a</sup>	124 a 2000

Letras diferentes em uma mesma coluna representam que as amostras diferem significativamente entre si ( $p \leq 0,05$ ).

### 5.2.3 Morfologia das partículas

Na Figura 24 são apresentadas as imagens das esferas de alginato e pectina úmidas contendo o concentrado de licopeno.



**Figura 24:** Imagem das partículas úmidas de alginato e pectina.

Foto: Sidney Pacheco (Câmera Nikon D7200/ lente Sigma 105mm F2.8 Ex. Macro).

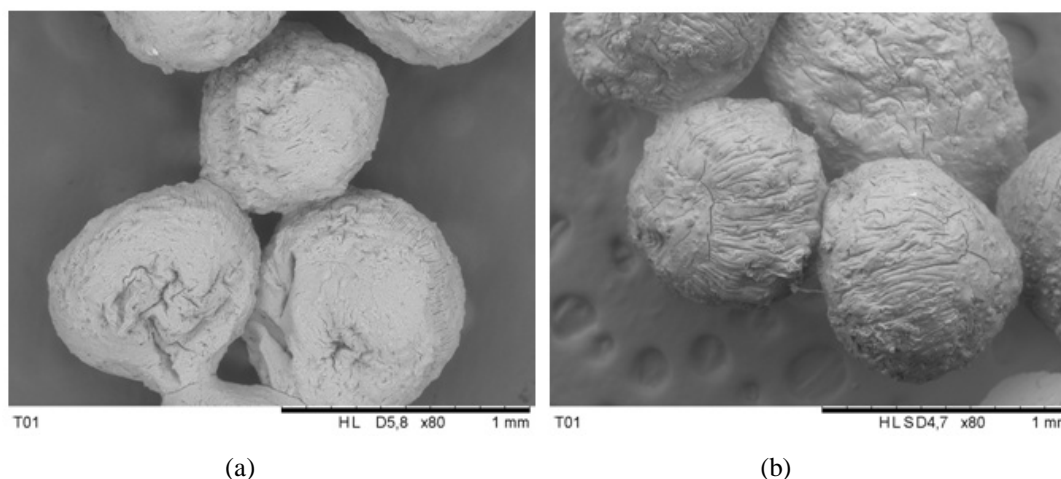
As partículas de alginato apresentaram formatos mais esféricos do que as de pectina, que apresentaram formas mais alongadas, conforme pode-se observar visualmente na imagem.

Célis (2014), analisando esferas de alginato e pectina produzidas por gelificação iônica, também verificou formas mais alongadas para as partículas obtidas com pectina.

Além disso, os valores encontrados de circularidade para as partículas de alginato e pectina foram de 0,86 e 0,73, respectivamente, confirmando o que foi observado visualmente, ou seja, as partículas produzidas com alginato foram mais esféricas.

Smrdel et al. (2008) reportaram que a secagem das esferas após a gelificação iônica pode afetar seu tamanho e formato. Os autores verificaram que durante a secagem houve uma diminuição significativa do tamanho das partículas de alginato e que algumas partículas ficaram totalmente achatadas, outras com formato de elipse e algumas com forma esférica regular. As esferas úmidas apresentaram formato esférico, independentemente da variação dos parâmetros de processos utilizados. No entanto, os autores avaliaram a esfericidade das partículas úmidas e constataram que um tempo mais prolongado das partículas no banho gelificante (de 1 para 30 minutos) melhorou significativamente sua circularidade.

A Figura 25 apresenta as imagens obtidas na análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das partículas secas de alginato e pectina contendo o concentrado de licopeno.



**Figura 25:** Imagens MEV das partículas secas de alginato (a) e pectina (b) com aumento de 80x.

As partículas, em geral, apresentaram formato esférico, porém foi possível observar algumas rachaduras e possível porosidade nas esferas de alginato. As partículas produzidas com os dois agentes encapsulantes apresentaram alta rugosidade, decorrente do processo de secagem.

A secagem é um fator relevante na deformidade das esferas processadas por gelificação iônica, já que durante a secagem as partículas perdem água, enfraquecendo a estrutura do gel da matriz, que acarreta no encolhimento das esferas e colapsos em sua superfície (BELSCAK-CVITANOVIC et al., 2016; NAYAK et al., 2013).

Nayak et al. (2013) estudando esferas de alginato secas, verificaram por microscopia eletrônica de varredura que as partículas apresentaram um formato irregular, mas sem formação de aglomerados. As partículas também apresentaram superfície rugosa e rachaduras.

Carvalho (2017), em seu trabalho com partículas de alginato, observou resultados semelhantes e, quando realizou recobrimento das partículas com quitosana, isolado proteico de soro de leite ou gelatina, verificou que as esferas apresentaram superfícies mais uniformes. Desta forma, a utilização de um material de parede como recobrimento é uma alternativa para melhorar esta questão, dando um maior suporte estrutural à partícula e diminuindo possíveis danos provocados pela secagem.

No entanto, é importante compreender a rugosidade da superfície das partículas antes de desenvolver um passo adicional, além de considerar o que se deseja com a encapsulação do composto e sua aplicação. Para caracterizar quantitativamente a rugosidade de uma superfície pode-se realizar a microscopia de força atômica (GRAY et al., 2016).

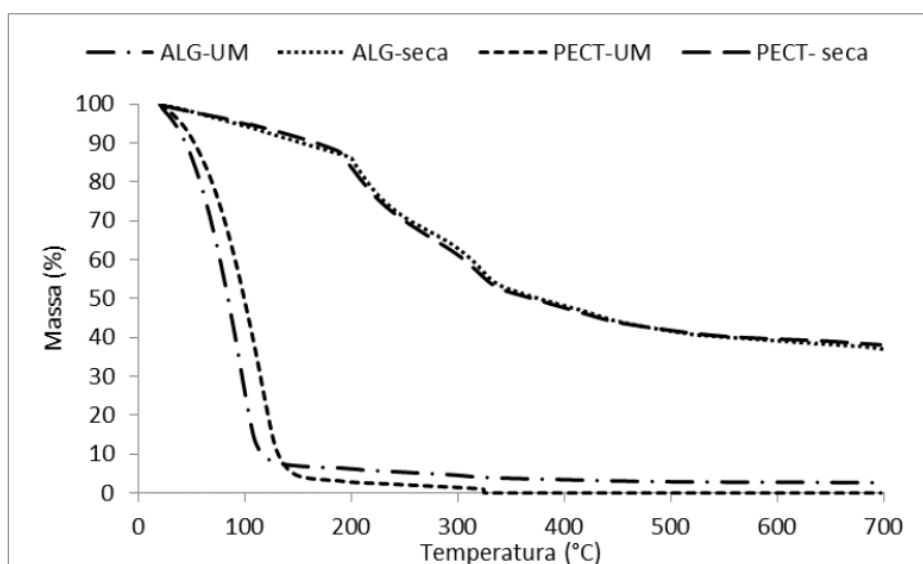
A presença de porosidade e colapsos em partículas de alginato e pectina também foram reportadas por Hosseini et al. (2013) e Belscak-Cvitanovic et al. (2016).



### 5.2.4 Análise termogravimétrica

A termogravimetria é um método utilizado para medir as mudanças na massa de uma amostra em função da temperatura e do tempo. Esta técnica é aplicada principalmente para avaliar a estabilidade e decomposição térmica de um composto.

Os perfis de decomposição térmica das esferas úmidas e secas de alginato e pectina, contendo o concentrado de licopeno, estão apresentados na Figura 26. Os eventos térmicos destas amostras com as respectivas temperaturas *onset* e máxima de decomposição térmica estão contidos na Tabela 8.



**Figura 26:** Termograma das esferas úmidas e secas de licopeno formuladas com alginato e pectina.

**Tabela 8:** Eventos térmicos da análise de TGA das esferas de licopeno formuladas com alginato e pectina.

Amostra	Eventos	Temperatura <sub>onset</sub> (°C)	Temperatura <sub>máx</sub> (°C)
<b>Alginato úmida</b>	1°	58	95
<b>Pectina úmida</b>	1°	67	113
<b>Alginato seca*</b>	1°	199	209
	2°	299	322
<b>Pectina seca*</b>	1°	188	199
	2°	319	336

\*Eventos térmicos desconsiderando a temperatura de perda de umidade da amostra.

Observou-se uma maior estabilidade térmica para as amostras secas em relação às amostras úmidas, como esperado. No caso das partículas produzidas com alginato, a amostra úmida apresentou uma perda de massa progressiva com início em 58°C até 95°C, resultando em uma perda de 92,12% de massa. Esse evento de perda de massa pode estar relacionado à evaporação do elevado percentual de umidade contida nas esferas. O teor de cinzas desta amostra no final da decomposição térmica foi de 2,62%.

Para a amostra seca de alginato, observou-se uma perda de massa progressiva até aproximadamente 190°C, com perda de 13,7% de massa, que pode estar relacionada à desorção de umidade residual na amostra. Em seguida, o outro evento térmico de perda de massa com  $T_{onset}$  em 199°C, foi observado. O evento final de perda de massa ocorreu em  $T_{máx}$  de 322°C. Os resultados observados estão em concordância com o observado na literatura. De acordo com Paula et al. (2010), a decomposição térmica de esferas de alginato de cálcio ocorre em três etapas. O primeiro evento se refere à evaporação da água (85-132°C), o segundo à formação de carbonato de sódio (209°C) e o terceiro devido à carbonização das cadeias poliméricas (297-576°C). Estes eventos possivelmente podem ter ocorrido com as esferas de alginato do presente estudo.

Wang et al. (2018), analisando esferas de alginato de cálcio, também verificaram que o processo de decomposição iniciou em torno de 200°C devido à remoção de água ligada à superfície, e continuou até 257°C. Os autores observaram a ocorrência de perda de massa a 600°C, restando somente 23% de massa no final da decomposição (resíduos carbonosos).

Quanto à decomposição térmica do licopeno, Pu e Tang (2017) verificaram somente 17% de massa residual no final da decomposição térmica (600°C). Além disso, através dos resultados da análise de calorimetria diferencial de varredura do licopeno, foi constatado um pico endotérmico em 173°C referente ao seu ponto de fusão e um pico exotérmico à 237°C indicando sua decomposição térmica. Faisal et al. (2013) também reportaram um comportamento semelhante para a decomposição térmica do licopeno, verificando um pico endotérmico a 133°C, que poderia indicar um isômero *cis* de licopeno.

Desta forma, os eventos térmicos que ocorreram nas esferas de alginato contendo licopeno, também podem indicar decomposição térmica deste carotenoide.

As esferas de pectina úmidas apresentaram um perfil de decomposição térmica semelhante às de alginato. Observou-se uma perda progressiva de água, que iniciou em 67°C até 113°C, com uma perda de 96% de massa. Observou-se que a amostra se decompôs totalmente em aproximadamente 500°C.

Com relação às esferas secas de pectina verificou-se uma perda bem menor de água devido à secagem prévia das partículas, além da presença de mais dois estágios de decomposição térmica. Observou-se a perda de massa progressiva até aproximadamente 180°C, referente à evaporação da água, foi de 11,7%. A maior perda de massa (36%) iniciou em 188°C até 199°C que foi a temperatura de máxima degradação da amostra. O último evento ocorreu em 336°C promovendo 10,6% de perda de massa, resultando ao final da decomposição térmica (697°C) 38% de massa. Resíduo de massa aproximado ao encontrado para as amostras de alginato secas.

Sousa et al. (2017) estudou a decomposição térmica de pectina comercial com baixo grau de esterificação (36%) e comparou com a pectina extraída em meio ácido contendo 41% de metoxilas. Os autores observaram que a perda de massa ocorreu em três estágios para as duas amostras. O primeiro evento térmico foi referente à perda de massa de água contida nas amostras que ocorreu em torno de 60 e 70°C, o segundo evento iniciou em torno de 140°C para pectina comercial e 176 até 375°C para extraída em meio ácido, indicando a perda dos grupos ácidos da cadeia lateral e carbonos do anel piranosídico. Nesta etapa os autores identificaram a maior perda de massa, de 51% e 57%, respectivamente. A terceira etapa aconteceu entre 401 e 664°C.

Assifaoui et al. (2013), analisando esferas de pectinato de cálcio obtidas por gelificação iônica utilizando 4% (p/v) de pectina BTM amidada, observaram a ocorrência de dois estágios bruscos de perda de massa nos intervalos de 22-298°C e 300-463°C que, segundo os autores, podem estar relacionados a uma descarboxilação primária e secundária envolvendo o grupo lateral ácido e um carbono do anel.

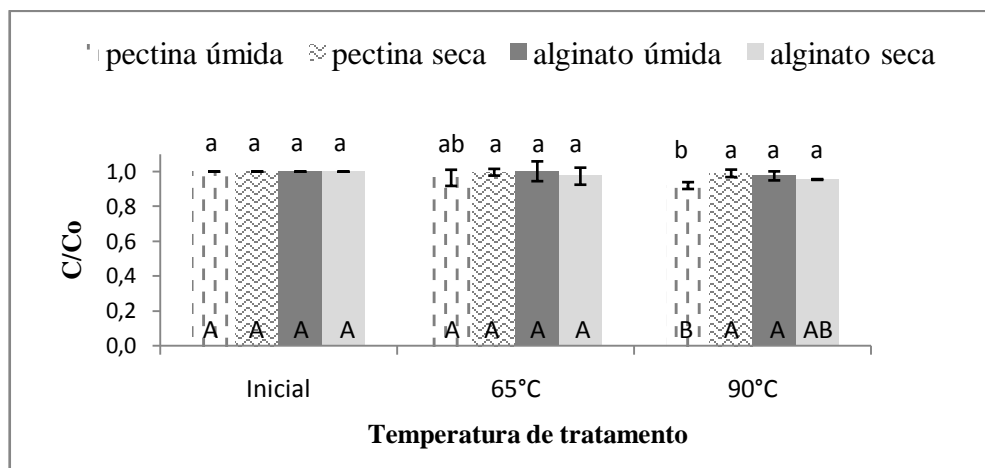
Os fenômenos observados por estes autores podem ter ocorrido com a estrutura das esferas de pectina do presente estudo, em seu segundo e terceiro estágio de decomposição térmica.

Comparando as duas amostras úmidas, verificou-se que as esferas de alginato tiveram início de perda de massa em uma temperatura menor que as de pectina, 58°C e 67°C, respectivamente. Comparando-se os dois tipos de esferas secas, observou-se que as partículas de alginato foram mais estáveis termicamente do que as de pectina, uma vez que iniciaram sua decomposição térmica em uma temperatura maior.

As informações fornecidas pela análise termogravimétrica são fundamentais no momento da aplicação das partículas, pois permitem determinar qual a máxima temperatura de processamento a que podem ser submetidas.

### 5.2.5 Resistência das partículas obtidas a diferentes temperaturas e pHs

A Figura 27 apresenta a concentração relativa de licopeno presente nas esferas úmidas e secas de alginato e pectina, quando expostas aos tratamentos térmicos de 65°C e 90°C.



**Figura 27:** Resistência do licopeno nas partículas submetidas a diferentes temperaturas. Barras com legendas iguais seguidas de letras minúsculas distintas diferem entre si ao nível de 5% de significância ( $p \leq 0,05$ ). Barras com legendas diferentes referentes a cada tratamento seguidas de letras maiúsculas distintas diferem entre si ( $p \leq 0,05$ ).

Para as partículas úmidas e secas de alginato, bem como para as partículas secas de pectina, observou-se que o teor de licopeno se manteve estável após os dois tratamentos térmicos realizados.

No entanto, a amostra úmida de pectina apresentou um pequeno decréscimo do teor de licopeno, de aproximadamente 8%, quando exposta ao tratamento de 90°C por 30 minutos. Este decréscimo pode ter ocorrido devido a uma possível degradação e/ou isomerização do licopeno, provocada pelo aquecimento ou até mesmo durante a extração do carotenoide para a análise, alterando sua conformação de *trans* para *cis* e diminuindo a cor do pigmento, o que afeta diretamente a leitura no espectrofotômetro (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001; XIANQUAN et al., 2005).

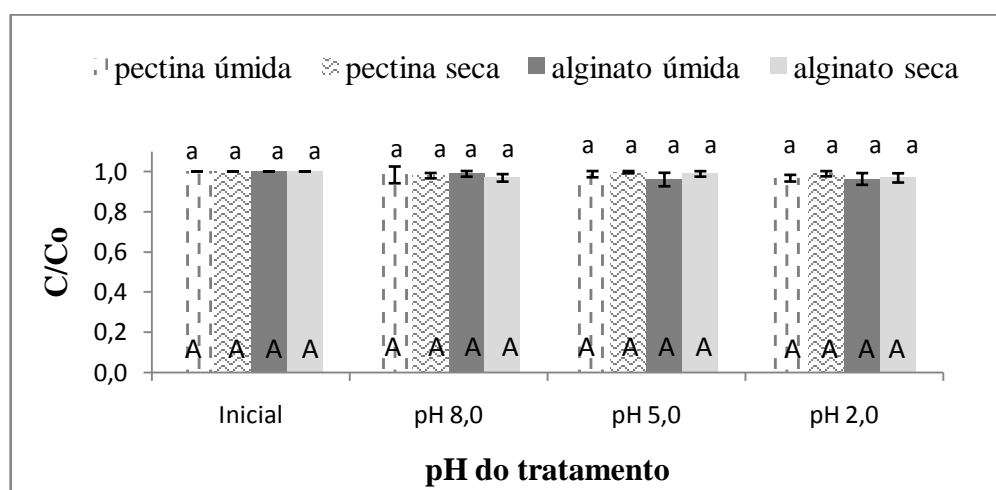
Estudos relatam que o aquecimento do licopeno a temperaturas acima de 100°C pode provocar isomerização (carotenoide passa da forma *trans* para *cis*) com posterior degradação do composto ou, dependendo da temperatura e do tempo de exposição utilizado, a degradação pode ocorrer até mais rapidamente que a isomerização (SHI et al., 2002; AX et al., 2003; SHI et al., 2003).

Yetenayet e Hosahalli (2015) estudaram a resistência do licopeno do suco de melancia submetido ao tratamento térmico a 70, 80 e 90°C e verificaram que a taxa de degradação do

licopeno não foi tão alta, no entanto, a perda foi mais pronunciada com o aumento da temperatura. Os autores reportaram que pode ter ocorrido isomerização da forma *trans* para *cis*, já que a degradação real do licopeno é mais elevada quando exposto a temperaturas superiores a 100°C.

Cooperstone et al. (2016) estudando uma variedade de tomate rico em tetra-*cis*-licopeno, verificaram um decréscimo significativo do conteúdo de licopeno total e do isômero tetra-*cis*-licopeno, com o aumento do tempo de exposição do molho de tomate (0-180 min) à temperatura de 100°C. Após 30 minutos, a concentração total de licopeno já havia decrescido aproximadamente 15%.

A Figura 28 apresenta a concentração relativa de licopeno presente nas esferas úmidas e secas de alginato e pectina expostas a diferentes pHs.



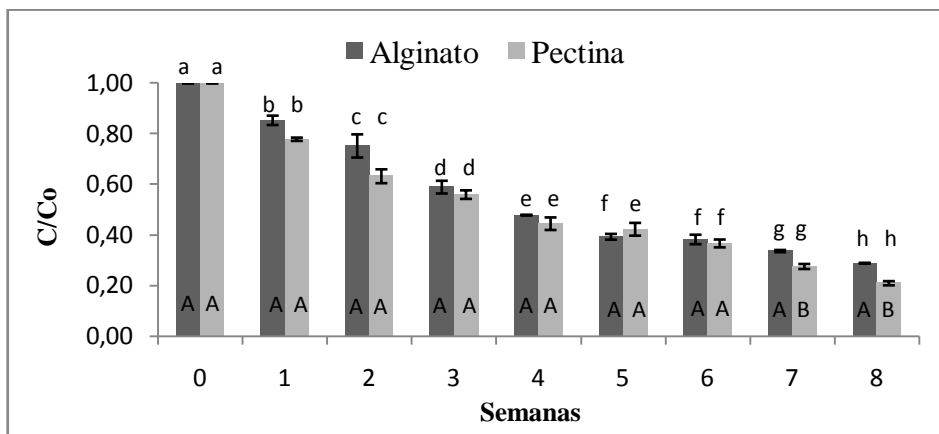
**Figura 28:** Estabilidade do licopeno nas partículas submetidas a diferentes pHs. Barras com legendas iguais seguida de letras minúsculas distintas diferem entre si ao nível de 5% de significância ( $p \leq 0,05$ ). Barras com legendas diferentes referentes a cada tratamento seguida de letras maiúsculas distintas diferem entre si ( $p \leq 0,05$ ).

Após todos os tratamentos realizados foi possível observar que não houve perda significativa do licopeno. Comparando-se os teores de licopeno de todas as amostras em cada tratamento, também não se observou diferença significativa entre as amostras.

Além do aquecimento, o pH baixo pode acarretar a isomerização do carotenoide *trans* em uma ou mais duplas ligações. Desta forma, sabendo que a isomerização é considerada uma etapa degradativa, os polímeros utilizados para encapsulação apresentaram um resultado satisfatório na proteção do licopeno frente às condições de estresse aplicadas (OLIVER e PALOU, 2000).

### 5.2.6 Estabilidade à estocagem

Os resultados da estabilidade do licopeno nas partículas úmidas de alginato e pectina, armazenadas a 7°C, estão apresentados na Figura 29.



**Figura 29:** Estabilidade do licopeno nas partículas úmidas de alginato e pectina estocadas a 7°C. Barras com legendas iguais seguida de letras minúsculas distintas diferem entre si ao nível de 5% de significância ( $p \leq 0,05$ ). Barras com legendas diferentes referentes a cada semana seguida de letras maiúsculas distintas diferem entre si ( $p \leq 0,05$ ).

As partículas de alginato apresentaram perda de licopeno significativa em todas as semanas até 35 dias de armazenamento, sendo verificada uma perda de 61% do carotenoide. Após esse período, a concentração de licopeno se manteve constante por uma semana, com uma pequena redução na sétima e oitava semana, sendo verificada uma retenção de 29% de licopeno em relação à concentração inicial, ao final da estocagem. Quanto às esferas de pectina, foi observada uma queda constante do licopeno até 28 dias de estocagem, com uma perda em torno de 56%. Após este período, o licopeno apresentou novamente uma degradação significativa nas três últimas semanas.

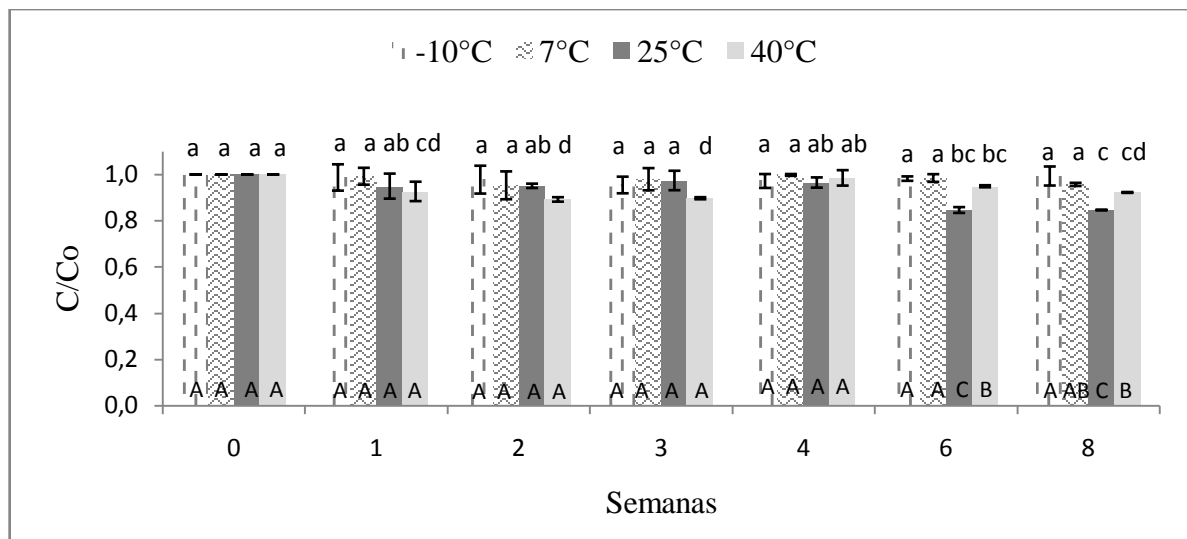
As partículas de alginato e pectina apresentaram um comportamento similar na redução do licopeno até a sexta semana de estocagem, sendo observada uma queda do teor de licopeno de aproximadamente 62% para as duas amostras após 42 dias de armazenamento. Contudo, verificou-se que houve uma maior retenção do carotenoide nas esferas de alginato do que nas de pectina nas duas últimas semanas, já que a retenção do licopeno observada para estas amostras em 49 e 56 dias diferiram significativamente entre si.

Além disso, após os dois meses de estocagem, observou-se visualmente uma diminuição pronunciada na intensidade da cor vermelha das esferas, que foi uma evidência da degradação do licopeno nestas amostras. A instabilidade destas partículas durante a estocagem sob refrigeração pode ser explicada pelo alto teor de umidade presente nas esferas, que é um dos principais fatores que afetam a estabilidade do pigmento encapsulado, uma vez que está

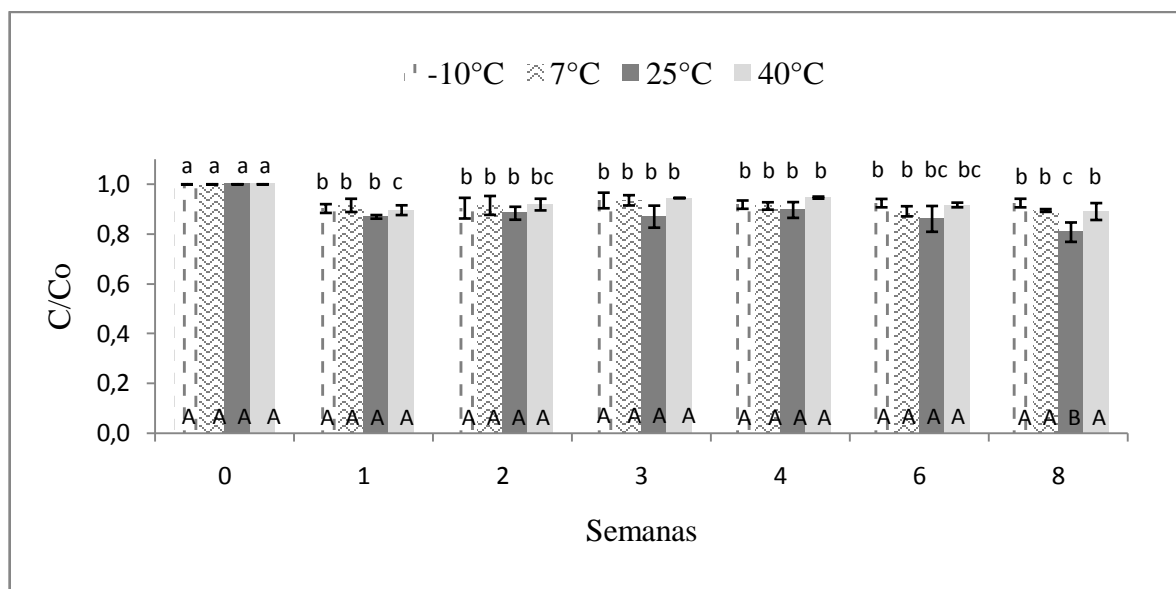
diretamente relacionada às reações químicas de degradação. Otalora et al. (2016), estudando a estabilidade de microcápsulas de betalaina encapsuladas com alginato de sódio, concluíram que a atividade de água foi o fator mais relevante na estabilidade das partículas.

Desta forma, a aplicação destas partículas úmidas deve ser feita em um curto tempo após sua produção, uma vez que ocorre uma rápida degradação do licopeno, mesmo quando estocadas sob refrigeração.

A estabilidade do licopeno nas esferas secas de alginato e pectina, armazenadas em quatro temperaturas diferentes (-10°C, 7°C, 25°C e 40°C), durante 56 dias, estão apresentadas nas figuras 30 e 31, respectivamente.



**Figura 30:** Estabilidade do licopeno nas partículas secas de alginato estocadas a -10°C, 7°C, 25°C, 40°C. Barras com legendas iguais seguida de letras minúsculas distintas diferem entre si ao nível de 5% de significância ( $p \leq 0,05$ ). Barras com legendas diferentes referentes a cada semana seguida de letras maiúsculas distintas diferem entre si ( $p \leq 0,05$ ).



**Figura 31:** Estabilidade do licopeno nas partículas secas de pectina estocadas a -10°C, 7°C, 25°C, 40°C. Barras com legendas iguais seguida de letras minúsculas distintas diferem entre si ao nível de 5% de significância ( $p \leq 0,05$ ). Barras com legendas diferentes referentes a cada semana seguida de letras maiúsculas distintas diferem entre si ( $p \leq 0,05$ ).

A Tabela 9 apresenta a porcentagem da retenção de licopeno das esferas secas de alginato e pectina após 56 dias de armazenamento.

**Tabela 9:** Retenção de licopeno nas partículas após 56 dias de armazenamento.

Amostra	Temperatura (°C)	Retenção do licopeno (%)
<b>Alginato seca</b>	-10	99,34 ± 4,12 <sup>a</sup>
	7	95,70 ± 0,68 <sup>ab</sup>
	25	84,61 ± 0,17 <sup>d</sup>
	40	92,23 ± 0,18 <sup>bc</sup>
<b>Pectina seca</b>	-10	92,46 ± 1,72 <sup>bc</sup>
	7	89,48 ± 0,55 <sup>cd</sup>
	25	78,35 ± 4,02 <sup>e</sup>
	40	89,05 ± 3,39 <sup>bc</sup>

Letras diferentes em uma mesma coluna representam diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ).

As esferas de alginato estocadas a -10°C e 7°C não apresentaram diferença significativa na concentração de licopeno ao longo da estocagem, mostrando que o armazenamento sob estas condições foi satisfatório para a preservação do carotenoide.

Com relação às esferas estocadas a 25°C foi possível observar que o teor de licopeno nas amostras se manteve constante durante praticamente seis semanas de armazenamento,



mas apresentou uma degradação de aproximadamente 15% no final da estocagem em relação à concentração inicial. Além disso, comparando-se a retenção de licopeno entre as diferentes amostras ao final da estocagem, notou-se que a retenção do licopeno nas esferas de 25°C diferiu significativamente das outras (Tabela 9).

A amostra armazenada a 40°C também apresentou uma boa estabilidade do licopeno ao longo do armazenamento. A concentração de licopeno apresentada na quarta semana não diferiu da inicial, no entanto, ao final da estocagem houve uma queda de aproximadamente 8%.

Diante do exposto, as esferas de alginato secas apresentaram uma boa estabilidade durante os dois meses de armazenamento nas quatro temperaturas estudadas, mostrando que a encapsulação do concentrado de licopeno com o alginato de sódio, nas proporções utilizadas, foi eficaz na proteção do carotenoide.

As partículas secas de pectina, de forma geral, também apresentaram uma estabilidade satisfatória, embora tenham apresentado uma queda no teor de licopeno logo na primeira semana de estocagem, em todas as temperaturas avaliadas.

As esferas congeladas e refrigeradas apresentaram comportamento similar quanto à proteção do licopeno. Na primeira semana, houve uma redução, de aproximadamente 8%, para as duas amostras. No entanto, a concentração deste carotenoide se manteve estável nas esferas após a primeira semana até término do armazenamento.

Em relação às partículas estocadas a 25°C, verificou-se que não houve diferença significativa na concentração de licopeno da primeira até a quarta semana, mas após os 56 dias, observou-se uma redução de aproximadamente 22% do teor de licopeno referente ao teor inicial.

Com relação às partículas submetidas a 40°C, notou-se uma queda do licopeno de 10% na primeira semana de armazenamento, contudo as concentrações de licopeno verificadas da segunda semana em diante não diferiram significativamente entre si, apresentando ao final da estocagem uma perda de 7% (Tabela 9).

Comparando o teor de licopeno das quatro condições de armazenamento em cada semana, é importante ressaltar que não houve diferença significativa entre as condições até 42 dias. No entanto, após os 56 dias de armazenamento a amostra estocada a 25°C diferiu significativamente das demais condições.

Rocha (2009) realizou um estudo de estabilidade de micropartículas de licopeno encapsuladas com gelatina e goma arábica por coacervação complexa seguida de secagem por liofilização. As amostras foram preparadas com diferentes concentrações de recheio e

estocadas por 73 dias a 10°C e 25°C. A retenção do licopeno encapsulado no final do armazenamento foi de aproximadamente 73-76% e 56-69% para as amostras estocadas a 10°C e 25°C, respectivamente. Com os resultados obtidos, constatou-se que a temperatura de armazenamento teve uma forte influência na retenção do licopeno, uma vez que este é mais facilmente oxidado em temperaturas mais elevadas. As micropartículas com maior concentração de recheio obtiveram um melhor desempenho na estabilidade do licopeno.

Soukoulis et al. (2016) também verificaram que as taxas de degradação de  $\beta$ -caroteno encapsulado foram mais elevadas com o aumento da temperatura de armazenamento.

O alginato de sódio utilizado para gelificação iônica apresenta um padrão de distribuição em blocos G que pode variar sutilmente de acordo com a espécie da alga. Por outro lado, para obtenção da pectina BTM é realizada uma desesterificação da pectina ATM, para que ela obtenha capacidade de formar gel com cálcio. Este procedimento promove uma desestabilização química em sua estrutura. Além disso, os métodos de amidação da pectina resultam em uma distribuição bastante aleatória de resíduos de ácido galacturônico livre ao longo da cadeia do polímero. Para o alginato, os dímeros geralmente crescem em modo mais sequenciado, enquanto que para pectina em um modo casual, devido aos padrões de distribuição em blocos e aleatórios, respectivamente (WINNING et al., 2007; FANG et al., 2008).

Nesse sentido, apesar do ótimo resultado na proteção do licopeno durante a estocagem, para os dois materiais de parede, comparando as duas formulações, observou-se que as partículas de alginato de sódio 2% (p/v), em menores proporções, foram mais eficazes na proteção do licopeno do que as de pectina 4% (p/v). Isso pode ser explicado devido às características estruturais da pectina, que pode provocar defeitos na formação de dímeros do modelo “caixa de ovos”, que ocorre no processo de gelificação iônica, dificultando a associação posterior dos dímeros laterais. Por outro lado, o alginato de sódio possui um comportamento de associação ao cálcio diferente, formado em três etapas: mono-complexação, dimerização, seguida de uma associação dos dímeros laterais, sendo que este último passo não é observado para pectina (FANG et al., 2008).

Desta forma, a temperatura de armazenamento, o tipo de processo utilizado para encapsulação, concentração de recheio, escolha do material de parede e as devidas proporções utilizadas interferem na estabilidade do composto encapsulado durante o tempo de estocagem.

### 5.3 Encapsulação por *Spray Drying*

#### 5.3.1 Teor de umidade e retenção de licopeno

A microencapsulação do extrato por *spray drying* apresentou rendimento de 33% para o pó produzido com MD e de 36% para MD + AM. Gomes (2009), ao microencapsular suco de melancia microfiltrado por *spray drying* com maltodextrina e goma arábica, obteve rendimento similar ao do presente estudo, ao redor de 36%. Este comportamento se deve ao conteúdo do pó que fica retido na câmara de secagem, dificultando a coleta total do produto obtido.

A Tabela 10 apresenta a umidade, o teor de licopeno e a retenção deste carotenoide nas partículas obtidas por *spray drying*.

**Tabela 10:** Teor de sólidos totais e licopeno presente nos pós obtidos por *spray drying*.

Análises	MD	MD + Capsul <sup>®</sup> (1:1)
<b>Umidade (%)</b>	1,11 ± 0,04 <sup>a</sup>	1,14 ± 0,13 <sup>a</sup>
<b>Licopeno (µg/g)</b>	1703,23 ± 67,26 <sup>a</sup>	1780,35 ± 102,98 <sup>a</sup>
<b>Retenção do licopeno (%)</b>	87,5 ± 1,89 <sup>a</sup>	91,4 ± 5,28 <sup>a</sup>

Letras diferentes em uma mesma linha representam que as amostras diferem significativamente entre si ( $p \leq 0,05$ ).

O teor de umidade presente em frutas frescas, em geral acima de 80%, favorece a deterioração do produto em um curto período de tempo. Em vista disso, a encapsulação por secagem remove a água impossibilitando o crescimento de microorganismos, além de reações enzimáticas e não enzimáticas no material encapsulado (KARAM et al., 2016).

Os pós contendo o concentrado de licopeno processados por *spray drying* com MD e MD + Capsul<sup>®</sup> apresentaram teores de umidade de 1,11 e 1,14%, respectivamente, favoráveis à estabilidade do produto, uma vez que a mobilidade das moléculas de água pode provocar a oxidação do licopeno devido à difusão de oxigênio (ROSENBERG et al., 1985; SHISHIR e CHEN, 2017).

Oberoi e Sogi (2015b) encontraram uma faixa de 2,24% - 5,46% de teor de umidade em pós de melancia microencapsulados por *spray drying*, no qual o teor de umidade reduziu com o aumento da concentração de maltodextrina, que se deve ao aumento dos sólidos totais da alimentação antes da secagem, reduzindo a quantidade de água na evaporação. Este comportamento também foi observado para as amostras secas por liofilização. No entanto, o pó liofilizado apresentou maior umidade em comparação ao pó seco por pulverização, devido

à secagem ter sido realizada através da sublimação. Concluíram que os pós obtidos por *spray drying* apresentaram um menor teor de umidade, baixa atividade da água, alto valor de dissolução em comparação ao pó liofilizado.

A retenção de licopeno após o processo de microencapsulação por *spray drying* foi de 87,5% para as partículas produzidas com MD e 91,4% para as produzidas com MD + Capsul<sup>®</sup>.

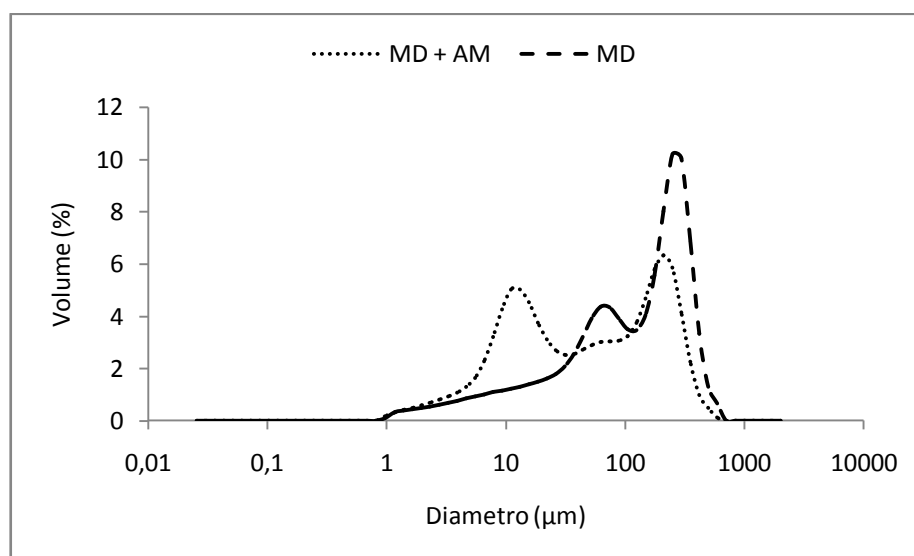
Aburto et al. (1998) avaliaram a retenção de óleo essencial de laranja em micropartículas obtidas por *spray drying* utilizando três combinações de material de parede: uma com Capsul<sup>®</sup>, goma arábica e MD, outra contendo goma arábica e MD e a terceira formulação tendo somente Capsul<sup>®</sup> e MD. Os autores verificaram que as formulações contendo o Capsul<sup>®</sup> apresentaram uma maior retenção do óleo, com melhores resultados pra formulação de MD + Capsul<sup>®</sup>, entre 90 e 93%. Reportaram que este amido modificado tem a capacidade de reter o encapsulado no interior da microcápsula, além de possuir propriedades emulsificantes.

Shu et al. (2006) reportaram que vários fatores podem influenciar na eficiência de encapsulação como a proporção do material de parede: recheio, temperatura de entrada do ar no *spray dryer* e a combinação dos materiais. Os autores realizaram 21 processos de microencapsulação de licopeno com gelatina e sacarose variando a proporção do material de parede: recheio, relação entre a gelatina e açúcar, pressão de homogeneização e temperatura de entrada do ar. A eficiência de encapsulação variou de 12,1 a 82,2% e os autores constataram que a eficiência diminuiu com o aumento da quantidade de recheio, com o aumento da viscosidade da alimentação e com aumento da temperatura de entrada do ar, pois a alta temperatura do ar de entrada pode quebrar o equilíbrio entre a taxa de evaporação e a de formação da partícula, reduzindo a eficiência de encapsulação.

A concentração de licopeno inicial observada nos pós de MD e MD+AM foi de 1703,23 µg/g e 1780,35 µg/g, respectivamente. Verificou-se que não houve diferença significativa entre as amostras para concentração de licopeno encontrada. Estes resultados são consistentes com os de Oliveira et al. (2016), que encontraram 1077,07 µg/g para o concentrado de licopeno encapsulado com amido modificado e 1410,40 µg/g para o encapsulado com maltodextrina.

### 5.3.2 Tamanho de partículas

A distribuição do tamanho das partículas produzidas com MD e MD + Capsul<sup>®</sup>, contendo o concentrado de licopeno, está apresentada na Figura 32.



**Figura 32:** Distribuição do tamanho das partículas produzidas com MD e MD + Capsul<sup>®</sup>.

As duas amostras analisadas apresentaram uma distribuição multi-modal com a mesma faixa de variação de diâmetro de partículas de 0,972 a 592  $\mu\text{m}$ , no entanto, verificou-se que as partículas contendo somente MD obtiveram diâmetro médio  $D_{50}$  superior às formuladas pela combinação de MD + Capsul<sup>®</sup> (Tabela 11).

**Tabela 11:** Diâmetro médio ( $D_{50}$ ), *span* e faixa de diâmetros das partículas secas de alginato e pectina.

Amostra	Diâmetro médio $D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	<i>Span</i>	Faixas de diâmetros das partículas ( $\mu\text{m}$ )
MD	121,4 <sup>a</sup>	2,3 <sup>a</sup>	0,972 a 592
MD + Capsul <sup>®</sup>	57,3 <sup>b</sup>	4,7 <sup>b</sup>	0,972 a 592

Letras diferentes em uma mesma coluna representam que as amostras diferem significativamente entre si ( $p \leq 0,05$ ).

Através do valor calculado de *span*, apresentado na Tabela 11, foi possível constatar que as formulações utilizadas não resultaram em uma distribuição de partículas homogênea. A amostra contendo MD + Capsul<sup>®</sup> apresentou maior heterogeneidade quando comparada com a produzida com MD, porém 50% das partículas obtidas com MD + Capsul<sup>®</sup> apresentaram diâmetro inferior a 57,3  $\mu\text{m}$ , enquanto que 50% das partículas do MD ultrapassaram o

tamanho de 121,4  $\mu\text{m}$ , indicando uma possível aglomeração de partículas no secador, devido à formação de pontes de hidrogênio (SHI et al., 2013). Vale ressaltar que as amostras também podem não ter sido dispersas de forma uniforme durante a análise.

Oliveira (2015) reportou uma variação menor do diâmetro de microcápsulas contendo licopeno, de 0,4 a 300  $\mu\text{m}$ . As partículas foram encapsuladas com MD, AM Capsul<sup>®</sup> ou goma arábica na mesma proporção de material de parede: sólidos totais do presente estudo (1:2).

Rajabi et al. (2015) encapsularam extrato de açafrão com diferentes combinações de material de parede utilizando maltodextrina, goma arábica e gelatina. Os autores verificaram que o aumento do teor de sólidos totais resultou em partículas com tamanho maiores. Isto pode ser explicado pela viscosidade do conteúdo alimentado, que aumentou com a concentração de sólidos. Ranveer et al. (2015) constataram que a alteração na proporção dos agentes encapsulantes sacarose:gelatina de 7:3 para 8:2 e 6:4 reduziu a eficiência de encapsulação, formou partículas irregulares com grande distribuição de tamanho e acúmulo de algumas partículas sub-secas na parede do equipamento de secagem, devido ao aumento da viscosidade das emulsões alimentadas.

### 5.3.3 Morfologia das partículas

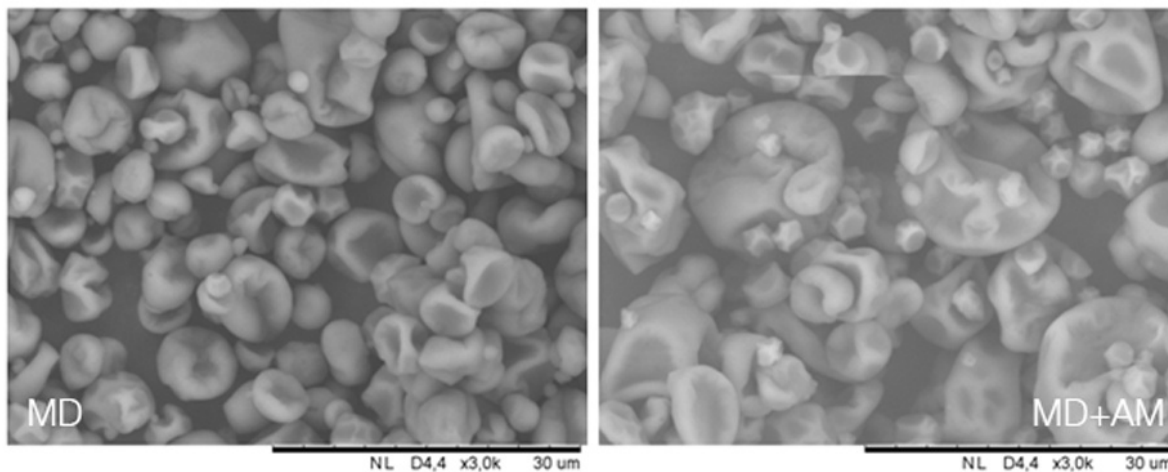
A Figura 33 apresenta as imagens da morfologia avaliadas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos pós produzidos com MD e MD + Capsul<sup>®</sup>.

De modo geral, as partículas apresentaram formato esférico, como o esperado para este tipo de encapsulação, porém observou-se alta rugosidade para as duas formulações. Além disso, foi possível visualizar a presença de aglomeração de partículas menores aderidas em outras maiores, o que pode justificar os altos valores de diâmetro médio observados. No entanto, não se verificou a presença de fissuras na estrutura das micropartículas, evidenciando uma melhor proteção da matriz encapsulada.

Resultados similares foram reportados por Caleff (2014) utilizando polpa da amora-preta, por Rocha et al. (2012) que microencapsularam licopeno com AM, observando superfície arredondada com formação de dentes ou concavidades, e por Rajabi et al. (2015) que verificaram a formação de partículas arredondadas e constataram a forte influência do tipo e da concentração dos materiais de paredes na morfologia das partículas.

As irregularidades aparentes na superfície das partículas podem ser justificadas pela contração das partículas durante a secagem e resfriamento (THIES, 2001), pois as altas temperaturas utilizadas na câmara de secagem promovem uma rápida evaporação das

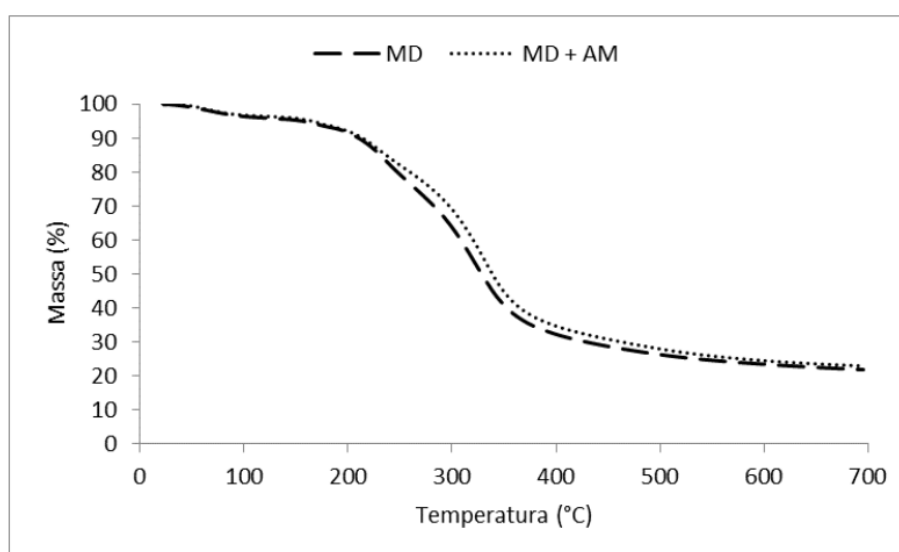
gotículas, acarretando o aparecimento de rugas, dentes e depressões na superfície do pó, quando resfriado (ROSENBERG et al., 1985).



**Figura 33:** Imagens MEV do pó contendo o concentrado de licopeno encapsulado com maltodextrina ou maltodextrina + amido modificado Capsul<sup>®</sup>, com aumento de 3,0K.

### 5.3.4 Análise Termogravimétrica

Os perfis de decomposição térmica das micropartículas de maltodextrina e maltodextrina + amido modificado Capsul<sup>®</sup> contendo o concentrado de licopeno estão apresentados na Figura 34. Os eventos térmicos destas amostras com as respectivas temperaturas *onset* e máxima de decomposição térmica estão contidos na Tabela 12.



**Figura 34:** Termograma das micropartículas de licopeno formuladas MD e MD + AM Capsul<sup>®</sup>.

**Tabela 12:** Eventos de decomposição térmica das micropartículas de licopeno formuladas MD e MD + Capsul®.

<b>Amostra</b>	<b>Eventos*</b>	<b>Temperatura<sub>onset</sub> (°C)</b>	<b>Temperatura<sub>máx</sub> (°C)</b>
<b>MD</b>	1°	155	169
	2°	212	236
	3°	293	322
<b>MD + Capsul®</b>	1°	192	227
	2°	301	330

\*Eventos térmicos desconsiderando a perda de massa da água.

Com relação às micropartículas de MD, observou-se que em 67°C houve o início da perda de massa de água. A temperatura de degradação inicial desta amostra foi em 155°C e a temperatura máxima de degradação ocorreu em 169°C. O segundo estágio de decomposição térmica foi entre 212 e 236°C e a temperatura máxima de decomposição térmica da amostra ocorreu no último estágio, que iniciou em 293° até 322°C. Nestes três estágios de decomposição, a amostra perdeu 62,3% de massa. O conteúdo de cinzas no final da decomposição térmica foi de 21,72%.

A amostra de MD + Capsul® apresentou perda de água inicial a 64°C, referente à evaporação da água. A decomposição térmica inicial das micropartículas ocorreu entre 192 e 227°C, onde a amostra apresentava inicialmente 95% de massa. O último estágio iniciou em 301°C com 69% de massa e a temperatura máxima de decomposição térmica foi em 330°C. A perda de massa referente a estes dois eventos foi de 64,9%. O teor de cinzas obtido foi de 22,76%.

Os dois tipos de partículas apresentaram um comportamento similar quanto à decomposição térmica, com perdas de massa de água aproximadas em temperatura semelhantes, mostrando que os teores de umidade calculados para estas amostras, que não diferiram significativamente, estão em concordância com os resultados verificados nos termogramas. Além disso, apresentaram mais dois estágios de decomposição aproximados, um em 236 e 227°C; e outro em 322 e 330°C (degradação máxima das amostras), para as partículas produzidas com MD e MD + Capsul®, respectivamente.

As micropartículas formuladas pela combinação dos materiais de parede apresentaram maior estabilidade térmica, já que a decomposição inicial da amostra ocorreu em uma  $T_{onset}$  mais elevada do que as partículas formuladas somente com maltodextrina.



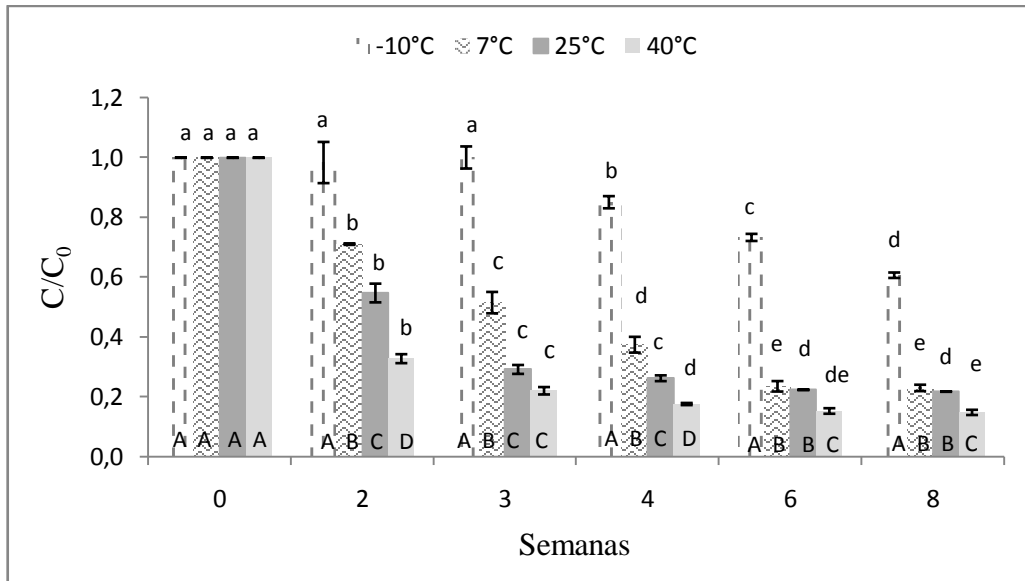
Klein et al. (2015) verificaram uma perda de 5 a 12% de massa de água da maltodextrina na análise de TGA, e com a análise de calorimetria diferencial de varredura observaram um evento endotérmico, em aproximadamente 240°C, que indica uma possível degradação da maltodextrina. Os autores reportaram que este evento endotérmico pode explicar o segundo evento térmico que ocorreu na TGA da maltodextrina, responsável pelo derretimento do carboidrato, que pode ter provocado colapso na estrutura.

Castro et al. (2016) avaliaram por TGA cinco tipos de maltodextrinas que diferiam em seu grau de dextrose equivalente. Constataram que todas as MD apresentaram um comportamento semelhante com três estágios de decomposição, o primeiro referente à desidratação do carboidrato, que ocorreu na faixa de 25 a 150°C, o segundo relacionado às reações de decomposição, onde ocorreu a maior perda de massa e um terceiro, onde foi completada a degradação das amostras. A maltodextrina 12 DE, a que mais se aproxima da utilizada no presente trabalho, apresentou perda de 80 a 83% de massa do seu peso inicial ao final da decomposição térmica. Os autores concluíram que o maior o grau de dextrose equivalente na maltodextrina favorece sua estabilidade térmica. Os resultados encontrados neste estudo se assemelham aos reportados no presente trabalho.

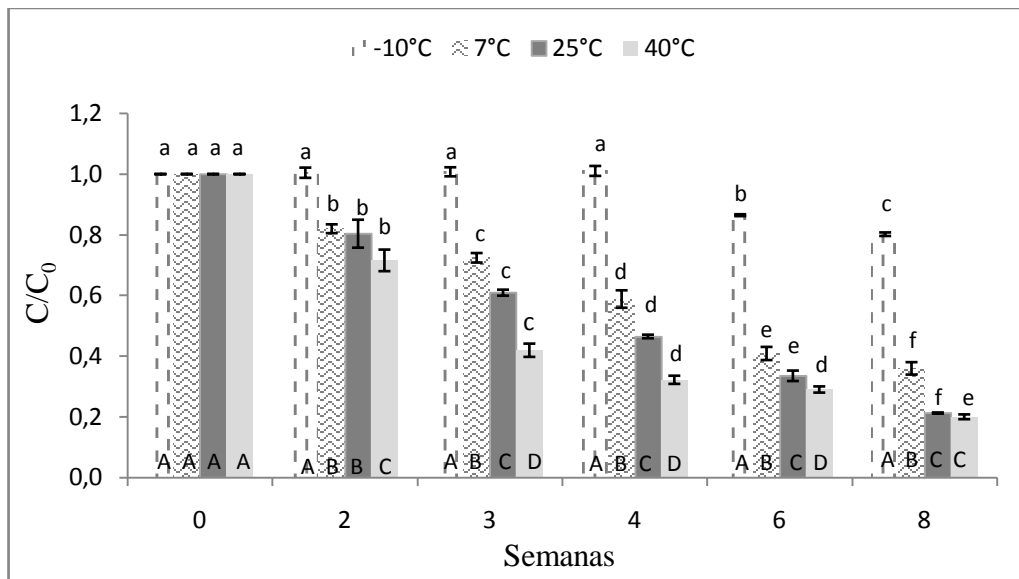
### **5.3.5 Estabilidade das micropartículas armazenadas a diferentes temperaturas**

As Figuras 35 e 36 apresentam a estabilidade do licopeno nas micropartículas de MD e MD + Capsul<sup>®</sup>, respectivamente, estocadas a -10°C, 7°C, 25°C, 40°C, durante 56 dias.

A Tabela 13 apresenta a porcentagem de retenção do licopeno nas micropartículas produzidas por *spray drying* após 56 dias de armazenamento.



**Figura 35:** Estabilidade do licopeno nas micropartículas de MD estocadas a -10°C, 7°C, 25°C, 40°C. Barras com legendas iguais seguida de letras minúsculas distintas diferem entre si ao nível de 5% de significância ( $p \leq 0,05$ ). Barras com legendas diferentes referentes a cada semana seguida de letras maiúsculas distintas diferem entre si ( $p \leq 0,05$ ).



**Figura 36:** Estabilidade do licopeno nas micropartículas de MD + Capsul® estocadas a -10°C, 7°C, 25°C, 40°C. Barras com legendas iguais seguida de letras minúsculas distintas diferem entre si ao nível de 5% de significância ( $p \leq 0,05$ ). Barras com legendas diferentes referentes a cada semana seguida de letras maiúsculas distintas diferem entre si ( $p \leq 0,05$ ).

**Tabela 13:** Retenção de licopeno nas micropartículas obtidas por *spray drying* após 56 dias de armazenamento.

Amostra	Temperatura (°C)	Retenção do licopeno (%)
<b>MD</b>	-10	60,71 ± 0,91 <sup>b</sup>
	7	23,02 ± 1,07 <sup>d</sup>
	25	21,79 ± 0,01 <sup>de</sup>
	40	14,83 ± 0,87 <sup>f</sup>
<b>MD + Capsul<sup>®</sup></b>	-10	80,18 ± 0,59 <sup>a</sup>
	7	35,98 ± 2,05 <sup>c</sup>
	25	21,25 ± 0,20 <sup>de</sup>
	40	20,02 ± 0,79 <sup>e</sup>

Letras diferentes em uma mesma coluna representam diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ).

As micropartículas de MD estocadas sob congelamento se mantiveram estáveis até a terceira semana e apresentaram uma perda significativa de licopeno a partir da quarta semana até o final da estocagem, com perda de 39,2% de licopeno. Já as partículas de MD + Capsul<sup>®</sup> estocadas a -10°C se mantiveram estáveis por um período maior, quatro semanas, sendo observada uma perda de licopeno nas duas últimas semanas, de 13,5 e 19,8%, respectivamente. Desta forma, verificou-se que a formulação MD + Capsul<sup>®</sup> reteve praticamente o dobro de licopeno ao final da estocagem.

As partículas de MD armazenadas a 7°C apresentaram degradação significativa do licopeno a partir da segunda semana, de 28,8%, até a sexta onde houve uma perda de 76,4% comparada ao teor inicial, e nos últimos 15 dias a concentração remanescente de licopeno permaneceu constante. A amostra de MD + Capsul<sup>®</sup> estocada a 7°C apresentou comportamento similar de degradação, no entanto, as porcentagens de perda foram menores do que as encontradas para MD. Observou-se uma perda de 18% na segunda semana e de 64% ao final do armazenamento.

Com relação ao armazenamento das amostras a 25°C, observou-se para a produzida com MD uma redução de 45,2% após 15 dias de armazenamento, seguida de perda mais pronunciada de 70,7% em 21 dias de estocagem. No restante do armazenamento, a retenção se manteve constante por uma semana e depois tornou a decair novamente. A amostra de MD + Capsul<sup>®</sup> também apresentou uma degradação significativa do licopeno a partir de 15 dias (19,6%) até o final do armazenamento, resultando em uma degradação 78,7% de licopeno retido.

As partículas estocadas a 40°C foram as que apresentaram a maior degradação. No caso da amostra de MD, verificou-se uma redução muito abrupta de licopeno (67,1%) em apenas 15 dias de estocagem, restando ao final da estocagem somente 14,8% de licopeno. Já para a amostra de MD + Capsul<sup>®</sup>, a degradação ocorreu mais lentamente, no entanto, no final da estocagem a porcentagem de licopeno remanescente foi de 20%.

Comparando-se as quatro condições de armazenamento das partículas de MD em cada semana, notou-se que o armazenamento sob congelamento foi mais eficiente na retenção do licopeno nas partículas. Ademais, nos tempos finais da estocagem pode-se observar que os valores de retenção encontrados para as condições de 7°C e 25°C não diferiram entre si, e que o armazenamento a 40°C acarretou uma maior degradação do carotenoide.

Com relação às amostras de MD + Capsul<sup>®</sup> o armazenamento sob congelamento também foi o mais eficaz, como esperado, resultando em uma retenção de 80% ao final da estocagem. A 7°C, a retenção foi consideravelmente menor, em torno de 36%. No final do armazenamento o licopeno resultante nas amostras submetidas a 25°C e 40°C foi o mesmo (20-21%), embora a perda do carotenoide tenha sido mais rápida nas estocadas a 40°C.

A adição de amido modificado Capsul<sup>®</sup> na formulação promoveu uma melhora na estabilidade do licopeno presente nas partículas. Desta forma, a combinação da MD e Capsul<sup>®</sup> pode ter ocasionado alguma interação sinérgica entre os materiais, formando uma matriz mais estável, que resultou na melhor proteção do licopeno.

A relação entre estes dois agentes encapsulantes também foi reportada por Finotelli e Rocha-Leão (2005), quando verificaram que a combinação destes dois materiais (proporção 1:1) na encapsulação do ácido ascórbico por *spray drying* promoveu maior retenção do composto durante a estocagem.

Ranveer et al. (2015) estudaram a estabilidade de cápsulas de licopeno oriundo de resíduo de tomate, produzidas por *spray drying*. As partículas foram produzidas utilizando uma proporção de núcleo: material de parede de 1:4, a combinação de gelatina/sucralose como agentes encapsulantes (7:3) e a temperatura de secagem de 180°C. Os autores testaram diferentes condições de armazenamento como ausência ou presença de oxigênio, luz e diferentes temperaturas. Observaram que a amostra armazenada sob refrigeração apresentou maior retenção, 90,56%, do que qualquer outra amostra, enquanto a cápsula armazenada em temperatura ambiente apresentou retenção de 75,6% após 42 dias de armazenamento. Além disso, constataram a influência negativa da presença do oxigênio, luz e altas temperaturas na degradação do licopeno não encapsulado comparado ao encapsulado.

Rocha et al. (2012) estudaram a estabilidade do licopeno em partículas encapsuladas por *spray drying* com Capsul<sup>®</sup>, armazenadas a 10°C e 25°C em embalagens seladas a vácuo por 75 dias. Observaram que o aumento da temperatura de estocagem resultou em uma perda mais significativa do carotenoide. No entanto, a encapsulação do licopeno favoreceu sua estabilidade, quando comparada ao licopeno livre estocado nas mesmas condições. Além disso, verificaram no final da estocagem uma retenção de 78 a 82% e de 58 a 67% para as partículas armazenadas a 10°C e 25 °C, respectivamente.

Os resultados da retenção do licopeno nas partículas encontrados no presente estudo foram bem menores, indicando que a presença do oxigênio no interior das embalagens pode ter acarretado oxidação do composto, acelerando sua degradação.

Oliveira (2015) avaliou a estabilidade do licopeno encapsulado com MD 10 DE, Capsul<sup>®</sup> ou goma arábica, na proporção de 1:2 (sólidos totais do concentrado de licopeno:material de parede). As três amostras foram estocadas por 60 dias a 25°C. Notou-se que em 22 dias o teor de licopeno caiu pela metade para todas as amostras, e no final da estocagem a porcentagem de licopeno remanescente foi de 17 a 18%, mostrando que houve uma rápida degradação do composto armazenado nestas condições. Outros estudos com encapsulamento do licopeno por este método, também constataram uma rápida degradação do carotenoide. Gomes et al. (2009) verificaram uma degradação em torno de 41% do licopeno em 15 dias de estocagem à temperatura ambiente, quando encapsulado com a combinação de goma arábica e maltodextrina. Shu et al. (2006) verificou uma redução de aproximadamente 15% de licopeno em micropartículas formuladas com gelatina e sacarose, e armazenadas em sacos plásticos transparentes a 0°C.

Oberoi e Sogi (2015b) também verificaram perda significativa de licopeno durante a secagem por *spray drying*, variando de 32,1 e 76,8%, por conta do aquecimento a alta temperatura e exposição ao oxigênio. A diminuição do licopeno na secagem foi devido a uma real degradação do licopeno, ao invés de uma conversão progressiva da forma de licopeno *all-trans* para *cis*.

Alguns fatores podem ter contribuído para a rápida degradação do licopeno nas partículas, pois inúmeros parâmetros podem afetar sua estabilidade. De acordo com os cromatogramas do perfil de carotenoides das partículas, contidos no Anexo 1, verificou-se a presença de isômeros *cis* de licopeno nos pós processados por *spray drying*, indicando que a alta temperatura empregada pode ter ocasionado a isomerização de uma parcela do conteúdo total de licopeno determinado nas amostras, deixando-o mais propenso à oxidação ao longo da estocagem. Outro possível fator pode estar relacionado à proporção de sólidos totais:

material de parede utilizada, que pode não ter sido suficiente para proteger o licopeno nas partículas frente às condições de armazenamento aplicadas. Além disso, o pequeno tamanho das partículas acarreta em uma grande área superficial de contato com o oxigênio presente no interior da embalagem, o que também pode ter contribuído para a oxidação do licopeno.

Dessa forma, de acordo com os resultados obtidos no presente estudo e dos reportados na literatura, pode-se concluir que diversos fatores podem intervir na estabilidade do composto encapsulado durante o armazenamento, como a escolha da técnica de encapsulação, condições de produção das partículas, materiais de parede e suas proporções utilizadas; a relação núcleo: agente gelificante e as condições de estocagem.

## 6 CONCLUSÕES

O concentrado de licopeno apresentou alto teor desse carotenoide, elevada capacidade antioxidante e baixo teor de açúcares em relação ao suco *in natura* de melancia.

Os processos de gelificação iônica e *spray drying*, utilizando diferentes agentes encapsulantes, foram eficazes na encapsulação do concentrado de licopeno, com destaque para as partículas obtidas por gelificação iônica, que apresentaram máxima retenção ( $\approx 100\%$ ) em relação às obtidas por *spray drying* (87 a 91%).

A secagem das partículas úmidas obtidas por gelificação iônica e do concentrado de licopeno por *spray drying* foi eficiente para obtenção de produtos com baixo teor de umidade. Os dois métodos produziram partículas de formato esférico, com superfícies irregulares, aglomeração e heterogeneidade no tamanho mais evidente para as partículas produzidas por *spray drying*.

As esferas secas de alginato de cálcio foram mais termicamente estáveis, seguidas das partículas de maltodextrina/Capsul<sup>®</sup> obtidas por *spray drying*, já que o início da decomposição térmica ocorreu em temperaturas maiores para estas duas amostras.

A encapsulação por gelificação iônica com alginato e pectina foi eficaz na proteção do licopeno, tanto sob condições de estresse ambiental (temperatura e pH), como durante o tempo de estocagem em quatro temperaturas.

As partículas de licopeno obtidas por *spray drying* foram menos estáveis durante a estocagem nas condições estudadas e foi constatado que a temperatura influenciou significativamente na estabilidade do pigmento.

As partículas secas de alginato de sódio 2% (p/v), em menores proporções, foram mais eficientes na proteção do carotenoide do que as de pectina 4% (p/v), podendo ser uma alternativa promissora para indústria de alimentos.

## 7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação da bioacessibilidade do licopeno nas partículas;
- Aplicação do concentrado encapsulado por gelificação iônica e *spray drying* em produtos alimentícios, com função de corantes ou antioxidantes naturais;
- Avaliação da estabilidade microbiológica das partículas e do produto com a adição dos encapsulados;
- Avaliação da estabilidade do licopeno nos produtos durante o armazenamento;
- Análise sensorial dos produtos formulados.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABURTO, L. C.; TAVARES, D. D. Q.; MARTUCCI, E. T. Microencapsulação de óleo essencial de laranja. **Food Science and Technology**, v. 18, p. 45-48, 1998.

AOAC (Association of Official Analytical Chemists). Official Methods of Analysis. 20. ed. Washington, USA, 2016.

AGNIHOTRI, S. A.; MALLIKARJUNA, N. N.; AMINABHAVI, T. M. Recent advances on chitosan-based micro- and nanoparticles in drug delivery. **Journal of Controlled Release**, v. 100, n. 1, p. 5-28, 2004.

AGUILAR, K. C.; TELLO, F.; BIERHALZ, A. C. K.; GARNICA ROMO, M. G.; MARTÍNEZ FLORES, H. E.; GROSSO, C. R. F. Protein adsorption onto alginate-pectin microparticles and films produced by ionic gelation. **Journal of Food Engineering**, v. 154, p. 17-24, 2015.

ALEXE, P.; DIMA, C. Microencapsulation in food products. **AgroLife Scientific Journal**, v. 3, n. 1, p. 9-14, 2014.

ALMEIDA, D. P. F. A Cultura da melancia. Porto: Universidade do Porto, 2003. **Disponível em:** < <http://www.dalmeida.com/hortnet/Melancia.pdf>>. Acesso em: 03 de janeiro de 2018.

ANBINDER, P.; DELADINO, L.; S NAVARRO, A.; I AMALVY, J.; N MARTINO, M. Yerba Mate Extract Encapsulation with Alginate and Chitosan Systems: Interactions between Active Compound Encapsulation Polymers. **Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences**, v. 1, n. 4, p. 80-87, 2011.

ANEKELLA, K.; ORSAT, V. Optimization of microencapsulation of probiotics in raspberry juice by *spray drying*. **LWT - Food Science and Technology**, v. 50, n. 1, p. 17-24, 2013.

ARANHA, C. P. M. **Microencapsulação por gelificação iônica e interação eletrostática do corante de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.)**. 2015. 116 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos), Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", São José do Rio Preto, 2015.

ASSIFAQUI, A.; BOUYER, F.; CHAMBIN, O.; CAYOT, P. Silica-coated calcium pectinate beads for colonic drug delivery. **Acta Biomaterialia**, v. 9, n. 4, p. 6218-6225, 2013.

AX, K.; MAYER-MIEBACH, E.; LINK, B.; SCHUCHMANN, H.; SCHUBERT, H. Stability of Lycopene in Oil-in-Water Emulsions. **Engineering in Life Sciences**, v. 3, n. 4, p. 199-201, 2003.

BAILEY, J. R. **Food sources, potential role in human health and antioxidant effects.** New York: Nova Science Publishers, Inc, 2015.

BELSCAK-CVITANOVIC, A.; KOMES, D.; KARLOVIC, S.; DJAKOVIC, S.; SPOLJARIC, I.; MRSIC, G.; JEZEK, D. Improving the controlled delivery formulations of caffeine in alginate hydrogel beads combined with pectin, carrageenan, chitosan and psyllium. **Food Chemistry**, v. 167, p. 378-386, 2015.

BELSCAK-CVITANOVIC, A.; BUSIC, A.; BARISIC, L.; VRSALJKO, D.; KARLOVIC, S.; SPOLJARIC, I.; VOJVODIC, A.; MRSIC, G.; KOMES, D. Emulsion templated microencapsulation of dandelion (*Taraxacum officinale* L.) polyphenols and  $\beta$ -carotene by ionotropic gelation of alginate and pectin. **Food Hydrocolloids**, v. 57, p. 139-152, 2016.

BEMILLER, J. N. Starch Modification: Challenges and Prospects. **Starch - Stärke**, v. 49, n. 4, p. 127-131, 1997.

BEMILLER, J. N.; HUBER, K. C. **Carbohidratos. Fennema química de los alimentos.** 2ª. Acribia, 2010.

BIANCHI, G.; RIZZOLO, A.; GRASSI, M.; PROVENZI, L.; LO SCALZO, R. External maturity indicators, carotenoid and sugar compositions and volatile patterns in 'Cuoredolce<sup>®</sup>' and 'Rugby' mini-watermelon (*Citrullus lanatus* (Thunb) Matsumura & Nakai) varieties in relation of ripening degree at harvest. **Postharvest Biology and Technology**, v. 136, p. 1-11, 2018.

BRAMLEY, P. M. Is lycopene beneficial to human health? **Phytochemistry**, v. 54, n. 3, p. 233-236, 2000.

BREJNHOLT, S. M. Pectin. In: FMC BIOPOLYMER, E., SURREY, UK (Ed.). **Food Stabilisers, Thickeners and Gelling Agents.** Oxford, UK: Wiley-Blackwell, 2009. p.237-265. ISBN 9781444314724.

BRITTON, G. Structure and properties of carotenoids in relation to function. **FASEB Journal**, v. 9, n. 15, p. 1551-8, 1995.

BUREY, P.; BHANDARI, B.; HOWES, T.; GIDLEY, M. Hydrocolloid Gel Particles: Formation, Characterization, and Application. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 48, n. 5, p. 361-377, 2008.

CALEFF, T. S. L. **Microencapsulação de polpa de amora-preta por coacervação e spray drying.** 2014. 107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal do Paraná, PR, 2014.

CALVO, T. R. A.; BUSCH, V. M.; SANTAGAPITA, P. R. Stability and release of an encapsulated solvent-free lycopene extract in alginate-based beads. **LWT - Food Science and Technology**, v. 77, p. 406-412, 2017.

CARVALHO, A. G. D. S. **Estudo da inclusão de antocianinas de extrato de polpa de Juçara (*Euterpe Edulis Martius*) em partículas produzidas por *Spray Drying* e Gelificação Iônica**. 2017. 172f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2017.

CASTRO, N.; DURRIEU, V.; RAYNAUD, C.; ROUILLY, A. Influence of DE-value on the physicochemical properties of maltodextrin for melt extrusion processes. **Carbohydrate Polymers**, v. 144, p. 464-473, 2016.

CÉLIS, F. T. **Efeito da reticulação induzida pela transglutaminase e o glutaraldeído sobre as propriedades das micropartículas obtidas por coacervação complexa**. 2009. 126f. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição), Faculdade de Engenharia de alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2009.

CÉLIS, F. T. **Partículas de alginato e pectina produzidas por gelificação iônica e recobertas com proteínas**. 2014. 190f. Tese (Doutorado em Alimentos e Nutrição), Faculdade de Engenharia de alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2014.

CELLI, G.; TEIXEIRA, A.; G. DUKE, T.; SU-LING BROOKS, M. Encapsulation of lycopene from watermelon in calcium-alginate microparticles using an optimized inverse-gelation method by Response Surface Methodology. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 51, n. 6, p. 1523-1529, 2016.

CHAMPAGNE, C. P.; FUSTIER, P. Microencapsulation for the improved delivery of bioactive compounds into foods. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 18, n. 2, p. 184-190, 2007.

CLINTON, S. K. Lycopene: chemistry, biology, and implications for human health and disease. **Nutrition Reviews**, v. 56, n. 2 Pt 1, p. 35-51, 1998.

COMUNIAN, T. A.; FAVARO-TRINDADE, C. S. Microencapsulation using biopolymers as an alternative to produce food enhanced with phytosterols and omega-3 fatty acids: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 442-457, 2016.

COOPERSTONE, J. L.; FRANCIS, D. M.; SCHWARTZ, S. J. Thermal processing differentially affects lycopene and other carotenoids in cis-lycopene containing, tangerine tomatoes. **Food Chemistry**, v. 210, p. 466-472, 2016.

COSTA-RODRIGUES, J.; PINHO, O.; MONTEIRO, P. R. R. Can lycopene be considered an effective protection against cardiovascular disease? **Food Chemistry**, v. 245, p. 1148-1153, 2018.

COVIELLO, T.; MATRICARDI, P.; MARIANECCI, C.; ALHAIQUE, F. Polysaccharide hydrogels for modified release formulations. **Journal of Controlled Release**, v. 119, n. 1, p. 5-24, 2007.

CHAN, E. S. Preparation of Ca-alginate beads containing high oil content: Influence of process variables on encapsulation efficiency and bead properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 4, p. 1267-1275, 2011.

CHAPARRO, L.; DHUIQUE-MAYER, C.; CASTILLO, S.; VAILLANT, F.; SERVENT, A.; DORNIER, M. Concentration and purification of lycopene from watermelon juice by integrated microfiltration-based processes. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 37, p. 153-160, 2016.

CHO, A. R.; CHUN, Y. G.; KIM, B. K.; PARK, D. J. Preparation of alginate-CaCl<sub>2</sub> microspheres as resveratrol carriers. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 13, p. 4612-4619, 2014.

CHEN, M.-L.; LIN, Y.-H.; YANG, C.-M.; HU, M.-L. Lycopene inhibits angiogenesis both in vitro and in vivo by inhibiting MMP-2/uPA system through VEGFR2-mediated PI3K-AKT and ERK/p38 signaling pathways. **Molecular Nutrition & Food Research**, v. 56, n. 6, p. 889-99, 2012.

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-Colheita de Frutas e Hortaliças: glossário**. 1. 1. ed. 2006. 256p.

CHOUDHARI, S.; BAJAJ, I.; SINGHAL, R.; KARWE, M. Microencapsulated lycopene for pre-extrusion coloring of foods. **Journal of Food Process Engineering**, v. 35, n. 1, p. 91-103, 2012.

DE CINDIO, B.; GABRIELE, D.; LUPI, F. R. Pectin: Properties Determination and Uses. In: (Ed.). **Encyclopedia of Food and Health**. Oxford: Academic Press, 2016. p.294-300. ISBN 978-0-12-384953-3.

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

DELADINO, L.; ANBINDER, P. S.; NAVARRO, A. S.; MARTINO, M. N. Encapsulation of natural antioxidants extracted from *Ilex paraguariensis*. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 1, p. 126-134, 2008.

DEMIRAY, E.; TULEK, Y.; YILMAZ, Y. Degradation kinetics of lycopene,  $\beta$ -carotene and ascorbic acid in tomatoes during hot air drying. **LWT - Food Science and Technology**, v. 50, n. 1, p. 172-176, 2013

DIAS, M. I.; FERREIRA, I. C.; BARREIRO, M. F. Microencapsulation of bioactives for food applications. **Food & Function**, v. 7, n. 4, p. 1035-1052 2015.

DI MASCIO, P.; KAISER, S.; SIES, H. Lycopene as the most efficient biological carotenoid singlet oxygen quencher. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 274, n. 2, p. 532-538, 1989.

DI MASCIO, P.; MURPHY, M. E.; SIES, H. Antioxidant defense systems: the role of carotenoids, tocopherols, and thiols. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 53, p. 194S-200S, 1991.

DRAGET, K. I.; STEINSVÅG, K.; ONSØYEN, E.; SMIDSRØD, O. Na- and K-alginate; effect on Ca<sup>2+</sup>-gelation. **Carbohydrate Polymers**, v. 35, n. 1, p. 1-6, 1998.

EMBRAPA. **Cultivo da melancia**: composição química. 2006. Disponível em: <[http://www.cpatas.embrapa.br/sistema\\_producao/spmelancia/quimica.htm](http://www.cpatas.embrapa.br/sistema_producao/spmelancia/quimica.htm)>. Acesso em: 05 de jan. 2018.

FAO faostat. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>>. Acesso em: 03 de jan. 2018.

FAISAL, W.; RUANE-O'HORA, T.; O'DRISCOLL, C. M.; GRIFFIN, B. T. A novel lipid-based solid dispersion for enhancing oral bioavailability of Lycopene – In vivo evaluation using a pig model. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 453, n. 2, p. 307-314, 2013.

FANG, Y.; AL-ASSAF, S.; PHILLIPS, G. O.; NISHINARI, K.; FUNAMI, T.; WILLIAMS, P. A. Binding behavior of calcium to polyuronates: Comparison of pectin with alginate. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 2, p. 334-341, 2008.

FATHI, M.; MARTÍN, Á.; MCCLEMENTS, D. J. Nanoencapsulation of food ingredients using carbohydrate based delivery systems. **Trends in Food Science & Technology**, v. 39, n. 1, p. 18-39, 2014.

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

FENG, M.; GHAFOR, K.; SEO, B.; YANG, K.; PARK, J. Effects of ultraviolet-C treatment in Teflon<sup>®</sup>-coil on microbial populations and physico-chemical characteristics of watermelon juice. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 19, p. 133-139, 2013.

FINOTELLI, P.V.; ROCHA-LEÃO, M. H M. Microencapsulation of ascorbic acid in maltodextrin and capsul using spray-drying. In: 2<sup>nd</sup> MERCOSUR CONGRESS ON CHEMICAL ENGINEERING AND 4<sup>th</sup> MERCOSUR CONGRESS ON PROCESS SYSTEMS ENGINEERING, 2., 2005, Costa Verde, Rio de Janeiro.

FRASCARELI, E. C.; SILVA, V. M.; TONON, R. V.; HUBINGER, M. D. Effect of process conditions on the microencapsulation of coffee oil by spray drying. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 3, p. 413-424, 2012.

FUNAMI, T.; FANG, Y.; NODA, S.; ISHIHARA, S.; NAKAUMA, M.; DRAGET, K. I.; NISHINARI, K.; PHILLIPS, G. O. Rheological properties of sodium alginate in an aqueous system during gelation in relation to supermolecular structures and Ca<sup>2+</sup> binding. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 7, p. 1746-1755, 2009.

GARCIA-CRUZ, C. H.; FOGGETTI, U.; SILVA, A. N. D. Alginato bacteriano: aspectos tecnológicos, características e produção. **Química Nova**, v. 31, p. 1800-1806, 2008.

GHARSALLAOUI, A.; ROUDAUT, G.; CHAMBIN, O.; VOILLEY, A.; SAUREL, R. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. **Food Research International**, v. 40, n. 9, p. 1107-1121, 2007.

GOMES, F. D. S. **Concentração de licopeno de suco de melancia através de processos de separação por membranas**. 2009. 95f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

GOMES, F. D. S.; ALBUQUERQUE DA COSTA, P.; BEATRIZ DOMINGUES DE CAMPOS, M.; COURI, S.; CABRAL, L. Concentration of watermelon juice by reverse osmosis process. **Desalination and Water Treatment**, v. 27, n. 1-3, p. 120-122, 2011.

GOODWIN, C. Restarts, Pauses, and the Achievement of a State of Mutual Gaze at Turn-Beginning. **Sociological Inquiry**, v. 50, n. 3-4, p. 272-302, 1980.

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. A New Technique for Spray-Dried Encapsulation of Lycopene. **Drying Technology**, v. 30, n. 6, p. 641-652, 2012.

GRANT, G. T.; MORRIS, E. R.; REES, D. A.; SMITH, P. J. C.; THOM, D. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model. **FEBS Letters**, v. 32, n. 1, p. 195-198, 1973.

GRAY, A.; EGAN, S.; BAKALIS, S.; ZHANG, Z. Determination of microcapsule physicochemical, structural, and mechanical properties. **Particuology**, v. 24, p. 32-43, 2016.

HA, T. V.; KIM, S.; CHOI, Y.; KWAK, H. S.; LEE, S. J.; WEN, J.; OEY, I.; KO, S. Antioxidant activity and bioaccessibility of size-different nanoemulsions for lycopene-enriched tomato extract. **Food Chemistry**, v. 178, p. 115-21, 2015.

HAMBLETON, A.; DEBEAUFORT, F.; BONNOTTE, A.; VOILLEY, A. Influence of alginate emulsion-based films structure on its barrier properties and on the protection of microencapsulated aroma compound. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 8, p. 2116-2124, 2009.

HOSSEINI, S. M.; HOSSEINI, H.; MOHAMMADIFAR, M. A.; MORTAZAVIAN, A. M.; MOHAMMADI, A.; KHOSRAVI-DARANI, K.; SHOJAEI-ALIABADI, S.; DEHGHAN, S.; KHAKSAR, R. Incorporation of essential oil in alginate microparticles by multiple emulsion/ionic gelation process. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 62, p. 582-8, 2013.

ISMAIL, A. F. H., MOHAMED, F., ROSLI, L. M. M., SHAFRI, M. A. M., HARIS, M. S., ADINA, A. B. Spectrophotometric Determination of Gentamicin Loaded PLGA Microparticles and Method Validation via Ninhydrin-Gentamicin Complex as a Rapid Quantification Approach. **Journal of Applied Pharmaceutical Science**. v. 6, n. 1, p. 7-14, 2016.

JANISZEWSKA-TURAK, E. Carotenoids microencapsulation by spray drying method and supercritical micronization. **Food Research International**, v. 99, p. 891-901, 2017.

KARAM, M. C.; PETIT, J.; ZIMMER, D.; BAUDELAIRE DJANTOU, E.; SCHER, J. Effects of drying and grinding in production of fruit and vegetable powders: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 188, p. 32-49, 2016.

KAYA, A.; AYDIN, O.; DINCER, I. Numerical Modeling of Forced-Convection Drying of Cylindrical Moist Objects. **Numerical Heat Transfer, Part A: Applications**, v. 51, n. 9, p. 843-854, 2007.

KHACHIK, F.; CARVALHO, L.; BERNSTEIN, P.; J MUIR, G.; ZHAO, D.-Y.; B KATZ, N. Chemistry, Distribution, and Metabolism of Tomato Carotenoids and Their Impact on Human Health. **Experimental Biology And Medicine**, v. 227, n. 10, p. 845-851, 2002.

KLEIN, T.; LONGHINI, R.; BRUSCHI, M. L.; MELLO, J. C. P. D. Microparticles containing guaraná extract obtained by spray-drying technique: development and characterization. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 25, p. 292-300, 2015.

KONG, Q.; YUAN, J.; GAO, L.; LIU, P.; CAO, L.; HUANG, Y.; ZHAO, L.; LV, H.; BIE, Z. Transcriptional regulation of lycopene metabolism mediated by rootstock during the ripening of grafted watermelons. **Food Chemistry**, v. 214, p. 406-411, 2017.

KRASAEEKOOPT, W.; BHANDARI, B.; DEETH, H. Evaluation of encapsulation techniques of probiotics for yoghurt. **International Dairy Journal**, v. 13, n. 1, p. 3-13, 2003.

KUMARA, J.; HAYANO, K.; OGIWARA, K. Image Analysis Techniques on Evaluation of Particle Size Distribution of Gravel. **International Journal of Geomate**, v. 3, n. 1, p. 290-297, 2012.

LEE, M. T.; CHEN, B. H. Stability of lycopene during heating and illumination in a model system. **Food Chemistry**, v. 78, n. 4, p. 425-432, 2002.

LEE, E.; KIM, B. Smart delivery system for cosmetic ingredients using pH-sensitive polymer hydrogel particles. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 28, p. 1347-1350, 2011.

LI, J.; KIM, S. Y.; CHEN, X.; PARK, H. J. Calcium-alginate beads loaded with gallic acid: Preparation and characterization. **LWT - Food Science and Technology**, v. 68, p. 667-673, 2016.

LIEN, E. L.; HAMMOND, B. R. Nutritional influences on visual development and function. **Progress in Retinal and Eye Research**, v. 30, n. 3, p. 188-203, 2011.

LIMA, G. K. L. D. **Reação de cultivares e acessos de melancia ao parasitismo de *Rotylenchulus reniformis* e *Meloidogyne javanic***. 2008. 60f. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical), Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, RN, 2008.

MACRAE, R. **Food Science and technology: A series of monographs: HPLC in food analysis**. 2 ed. New York: Editora Academic Press, 1998. 77p.

MAY, C. D. Industrial pectins: Sources, production and applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 12, n. 1, p. 79-99, 1990.

MAYNE, S. T. Beta-carotene, carotenoids, and disease prevention in humans. **FASEB Journal**, v. 10, n. 7, p. 690-701, 1996.

MCCLEMENTS, D. J. Recent progress in hydrogel delivery systems for improving nutraceutical bioavailability. **Food Hydrocolloids**, v. 68, p. 238-245, 2017.

MESTRY, P.; MUJUMDAR, A.; THORAT, B. Optimization of Spray Drying of an Innovative Functional Food: Fermented Mixed Juice of Carrot and Watermelon. **Drying Technology** v. 29, n. 10, p. 1121-1131, 2011.



MIRANDA, K. F. **Estudo da concentração de licopeno por ultrafiltração a partir de suco de melancia**. 2005. 149f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2005.

MORITZ, B.; TRAMONTE, V. L. C. Biodisponibilidade do licopeno. **Revista de Nutrição**, v. 19, p. 265-273, 2006.

MUKAI-CORREA, R.; PRATA, A. S.; ALVIM, I. D.; GROSSO, C. R. F. Controlled Release of Protein from Hydrocolloid Gel Microbeads Before and After Drying. **Current Drug Delivery**, v. 1, n. 3, p. 265-273, 2004.

MURRAY, D.G.; LUFT, L.R. Low-DE corn starches hydrolysates. Multi-functional carbohydrates aid in food formulation. **Food Technology**, v.27, n.3, p.32-40, 1973.

MÜLLER, P. S. **Microencapsulação de óleo essencial de laranja** 2011. 99p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2011.

NAYAK, A. K.; PAL, D.; SANTRA, K. Plantago ovata F. Mucilage-Alginate Mucoadhesive Beads for Controlled Release of Glibenclamide: Development, Optimization, and In Vitro-In Vivo Evaluation. **Journal of Pharmaceutics**, v. 2013, p. 11, 2013.

NEDOVIC, V.; KALUSEVIC, A.; MANOJLOVIC, V.; LEVIC, S.; BUGARSKI, B. An overview of encapsulation technologies for food applications. **Procedia Food Science**, v. 1, p. 1806-1815, 2011.

NUNES, I. L.; MERCADANTE, A. Z. Encapsulation of lycopene using spray-drying and molecular inclusion processes. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 50, p. 893-900, 2007.

OBEROI, D. P. S.; SOGI, D. S. Drying kinetics, moisture diffusivity and lycopene retention of watermelon pomace in different dryers. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 11, p. 7377-7384, 2015a.

OBEROI, D. P. S.; SOGI, D. S. Effect of drying methods and maltodextrin concentration on pigment content of watermelon juice powder. **Journal of Food Engineering**, v. 165, p. 172-178, 2015b.

OLIVEIRA, C. S.; GOMES, F. S.; CONSTANT, L. S.; SILVA, L. F. M.; GODOY, R. L. O.; TONON, R. V.; CABRAL, L. M. C. Integrated membrane separation processes aiming to concentrate and purify lycopene from watermelon juice. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 38, p. 149-154, 2016.

OLIVEIRA, C. S. D. **Desenvolvimento de processo tecnológico para obtenção de produtos ricos em licopeno a partir do suco de melancia.** 2015. 82f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2015.

OLIVER, J.; PALOU, A. Chromatographic determination of carotenoids in foods. **Journal of Chromatography A**, v. 881, n. 1-2, p. 543-55, 2000.

OTALORA, M. C.; CARRIAZO, J. G.; ITURRIAGA, L.; OSORIO, C.; NAZARENO, M. A. Encapsulating betalains from *Opuntia ficus-indica* fruits by ionic gelation: Pigment chemical stability during storage of beads. **Food Chemistry**, v. 202, p. 373-82, 2016.

PACHECO, S. **Validação da metodologia de determinação de carotenoides por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.** 2009. 106p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2009.

PACHECO, S.; PEIXOTO, F. M.; BORGUINI, R. G.; NASCIMENTO, L. D. S. D. M. D.; BOBEDA, C. R. R.; SANTIAGO, M. C. P. D. A.; GODOY, R. L. D. O. Microscale extraction method for HPLC carotenoid analysis in vegetable matrices. **Scientia Agricola**, v. 71, p. 416-419, 2014.

PALOZZA, P.; CATALANO, A.; E SIMONE, R.; MELE, M.; CITTADINI, A. Effect of Lycopene and Tomato Products on Cholesterol Metabolism. **Annals of Nutrition and Metabolism**, v. 61, n. 2, p. 126-134, 2012.

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

PATEL, M. A.; ABOUGHALY, M. H.; SCHRYER-PRAGA, J. V.; CHADWICK, K. The effect of ionotropic gelation residence time on alginate cross-linking and properties. **Carbohydr Polym**, v. 155, p. 362-371, 2017.

PATIL, J. S. Ionotropic gelation and polyelectrolyte complexation: the novel techniques to design hydrogel particulate sustained, modulated drug delivery system: a review. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 5, n. 1, p. 241-248, 2010.

PAULA, H. C. B. D.; OLIVEIRA, E. F. D.; ABREU, F. O. M. S.; PAULA, R. C. M. D.; MORAIS, S. M. D.; FORTE, M. M. C. Esferas (beads) de alginato como agente encapsulante de óleo de croton zehntneri Pax et Hoffm. **Polímeros**, v. 20, p. 112-120, 2010.

PEANPARKDEE, M.; IWAMOTO, S.; YAMAUCHI, R. Microencapsulation: a review of applications in the food and pharmaceutical industries. **Reviews in Agricultural Science**, v. 4, n. 8, p. 327-345, 2016.

PEREIRA, A. S.; SANTOS, G. R. D.; SARMENTO, R. A.; GALDINO, T. V. D. S.; LIMA, C. H. D. O.; PICANÇO, M. C. Key factors affecting watermelon yield loss in different growing seasons. **Scientia Horticulturae**, v. 218, p. 205-212, 2017.

PEREIRA SOARES, N. D. C.; TEODORO, A. J.; OLIVEIRA, F. L.; TAKIYA, C. M.; JUNIOR, A. P.; NASCIUTTI, L. E.; LOTSCH, P. F.; GRANJEIRO, J. M.; FERREIRA, L. B.; PEREIRA GIMBA, E. R.; BOROJEVIC, R. Lycopene induce apoptosis in human prostate cells and alters the expression of Bax and Bcl-2 genes. **LWT - Food Science and Technology**, v. 59, n. 2, p. 1290-1297, 2014.

PÉREZ-CONESA, D.; GARCÍA-ALONSO, J.; GARCÍA-VALVERDE, V.; INIESTA, M.-D.; JACOB, K.; SÁNCHEZ-SILES, L. M.; ROS, G.; PERIAGO, M. J. Changes in bioactive compounds and antioxidant activity during homogenization and thermal processing of tomato puree. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 10, n. 2, p. 179-188, 2009.

PU, C.; TANG, W. Encapsulation of lycopene in *Chlorella pyrenoidosa*: Loading properties and stability improvement. **Food Chemistry**, v. 235, p. 283-289, 2017.

PERKINS, P.; COLLINS, J.; D PAIR, S.; ROBERTS, W. Lycopene content differs among red-fleshed watermelon cultivars. **Journal Of The Science Of Food And Agriculture**, v. 81, n. 10 p. 983-987, 2001.

QI, Z. H.; XU, A. Starch-Based Ingredients for Flavor Encapsulation. **Cereal Foods World**, v. 44, n. 7, p. 460-465, 1999.

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

RACOVITA, S.; VASILIU, S.; POPA, M.; LUCA, C. Polysaccharide based on micro- and nanoparticles obtained by ionic gelation and their applications as drug delivery systems. **Revue Roumaine de Chimie**, v. 54, n. 9, p. 709-718, 2009.

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

RAMÓN-AZCÓN, J.; YASUKAWA, T.; LEE, H. J.; MATSUE, T.; SÁNCHEZ-BAEZA, F.; MARCO, M.-P.; MIZUTANI, F. Competitive multi-immunosensing of pesticides based on

the particle manipulation with negative dielectrophoresis. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 25, n. 8, 2010.

RANVEER, R. C.; GATADE, A. A.; KAMBLE, H. A.; SAHOO, A. K. Microencapsulation and Storage Stability of Lycopene Extracted from Tomato Processing Waste. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 58, p. 953-960, 2015.

RAY, S.; RAYCHAUDHURI, U.; CHAKRABORTY, R. An overview of encapsulation of active compounds used in food products by drying technology. **Food Bioscience**, v. 13, p. 76-83, 2016.

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

RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M.; RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 26, n. 9, p. 1231-1237, 1999.

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

ROCHA, G. A. **Produção, caracterização, estabilidade e aplicação de microcápsulas de licopeno**. 2009. 80f. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2009.

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.

ROCHA, M. R. D. **Sistemas de cultivo para a cultura da melancia**. 2010. 76f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria - RS, 2010.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A Guide to Carotenoid Analysis in Food**. Washington: ILSI Press, 2001, 64p.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M.; AMAYA-FARFAN, J. **Fontes brasileiras de carotenoides: tabela brasileira de composição de carotenoides em alimentos**. 2 ed. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, Departamento de Conservação da Biodiversidade, 2008.

RODRIGUEZ, J.; MARTÍN, M. J.; RUIZ, M. A.; CLARES, B. Current encapsulation strategies for bioactive oils: From alimentary to pharmaceutical perspectives. **Food Research International**, v. 83, p. 41-59, 2016.

ROMÃO, R. L. Northeast Brazil: A secondary center of diversity for watermelon (*Citrullus lanatus*). **Genetic Resources and Crop Evolution**, v. 47, n. 2, p. 207-213, 2000.

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.

RUTZ, J. K.; BORGES, C. D.; ZAMBAZI, R. C.; DA ROSA, C. G.; DA SILVA, M. M. Elaboration of microparticles of carotenoids from natural and synthetic sources for applications in food. **Food Chemistry**, v. 202, p. 324-333, 2016.

SADLER, G. D.; DAVIS, J.; DEZMAN, D. Rapid Extraction of Lycopene and  $\beta$ -Carotene from Reconstituted Tomato Paste and Pink Grapefruit Homogenates. **Journal of Food Science**, v. 55, n. 5, p. 1460-1461, 1990.

SAKIYAMA-ELBERT, S.; HUBBELL, J. Functional Biomaterials: Design of novel Biomaterials. **Annual Review of Materials Research**, v. 31, n. 1, p. 183-201, 2001.

SANDOVAL-CASTILLA, O.; LOBATO-CALLEROS, C.; GARCÍA-GALINDO, H. S.; ALVAREZ-RAMÍREZ, J.; VERNON-CARTER, E. J. Textural properties of alginate-pectin beads and survivability of entrapped *Lb. casei* in simulated gastrointestinal conditions and in yoghurt. **Food Research International**, v. 43, n. 1, p. 111-117, 2010.

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

SANTIVARANGKNA, C.; KULOZIK, U.; FOERST, P. Alternative Drying Processes for the Industrial Preservation of Lactic Acid Starter Cultures. **Biotechnology Progress**, v. 23, n. 2, p. 302-315, 2007.

Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento (SEAB). **Fruticultura**, 2017.

Disponível em

<[http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/2017/Fruticultura\\_2016\\_17.pdf](http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/2017/Fruticultura_2016_17.pdf)>. Acesso em: 02 de dez. 2017.

Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (SEBRAE). **Agronegócio – Fruticultura**, 2015. Disponível em:

<[http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS\\_CHRONUS/bds/bds.nsf/64ab878c176e5103877bfd3f92a2a68f/\\$File/5791.pdf](http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/64ab878c176e5103877bfd3f92a2a68f/$File/5791.pdf)>. Acesso em: 02 de jan. 2018.

SHARMA, R.; KAUR, D.; OBEROI, D. P. S.; SOGI, D. S. Thermal Degradation Kinetics of Pigments and Visual Color in Watermelon Juice. **International Journal of Food Properties**, v. 11, n. 2, p. 439-449, 2008.

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

SHISHIR, M. R. I.; CHEN, W. Trends of spray drying: A critical review on drying of fruit and vegetable juices. **Trends in Food Science & Technology**, v. 65, p. 49-67, 2017.

SHI, J.; LE MAGUER, M. Lycopene in tomatoes: chemical and physical properties affected by food processing. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 20, n. 4, p. 293-334, 2000.

SHI, J.; DAI, Y.; KAKUDA, Y.; MITTAL, G.; XUE, S. J. Effect of heating and exposure to light on the stability of lycopene in tomato purée. **Food Control**, v. 19, n. 5, p. 514-520, 2008.

SHI, J.; LE MAGUER, M.; BRYAN, M.; KAKUDA, Y. Kinetics of lycopene degradation in tomato puree by heat and light irradiation. **Journal of Food Process Engineering**, v. 25, n. 6, p. 485-498, 2003.

SHI, J.; WU, Y.; BRYAN, M.; LE MAGUER, M. Oxidation and Isomerization of Lycopene under Thermal Treatment and Light Irradiation in Food Processing. **Preventive Nutrition And Food Science**, v. 7, n. 2, p. 179-183, 2002.

SHI, Q.; FANG, Z.; BHANDARI, B. Effect of Addition of Whey Protein Isolate on Spray-Drying Behavior of Honey with Maltodextrin as a Carrier Material. **Drying Technology**, v. 31, n. 13-14, p. 1681-1692, 2013.

SHU, B.; YU, W.; ZHAO, Y.; LIU, X. Study on microencapsulation of lycopene by spray-drying. **Journal of Food Engineering**, v. 76, n. 4, p. 664-669, 2006.

SILVA, G. D. O. D.; TAKIZAWA, F. F.; PEDROSO, R. A.; FRANCO, C. M. L.; LEONEL, M.; SARMENTO, S. B. S.; DEMIATE, I. M. Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. **Food Science and Technology**, v. 26, p. 188-197, 2006.

SILVA, M. V., JUNIOR, B. D., VISENTAINER, J. V. Produção e caracterização de maltodextrinas e sua aplicação na microencapsulação de compostos alimentícios por *spray drying*. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 16, n. 1, p. 111-126, 2014.

SILVA, P. T. D.; FRIES, L. L. M.; MENEZES, C. R. D.; HOLKEM, A. T.; SCHWAN, C. L.; WIGMANN, É. F.; BASTOS, J. D. O.; SILVA, C. D. B. D. Microencapsulation: concepts, mechanisms, methods and some applications in food technology. **Ciência Rural**, v. 44, p. 1304-1311, 2014.

SMRDEL, P.; BOGATAJ, M.; MRHAR, A. The Influence of Selected Parameters on the Size and Shape of Alginate Beads Prepared by Iontropic Gelation. **Scientia Pharmaceutica**, v. 76, n. 1, p. 77-89, 2008.

SOUKOULIS, C.; CAMBIER, S.; HOFFMANN, L.; BOHN, T. Chemical stability and bioaccessibility of  $\beta$ -carotene encapsulated in sodium alginate o/w emulsions: Impact of Ca<sup>2+</sup>-mediated gelation. **Food Hydrocolloids**, v. 57, p. 301-310, 2016.

SOUZA, A. L. R.; HIDALGO-CHÁVEZ, D. W.; PONTES, S. M.; GOMES, F. S.; CABRAL, L. M. C.; TONON, R. V. Microencapsulation by spray drying of a lycopene-rich tomato concentrate: Characterization and stability. **LWT - Food Science and Technology**, v. 91, p. 286-292, 2018.

SOUSA, A. L. N. D.; RIBEIRO, A. C. B.; SANTOS, D. G.; RICARDO, N. M. P. S.; RIBEIRO, M. E. N. P.; CAVALCANTI, E. S. B.; CUNHA, A. P.; RICARDO, N. M. P. S. Modificação química da pectina do melão caipira (*Cucumis melo* var. *acidulus*). **Química Nova**, v. 40, p. 554-560, 2017.

SRIVASTAVA, S.; SRIVASTAVA, A. Lycopene; chemistry, biosynthesis, metabolism and degradation under various abiotic parameters. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 1, p. 41-53, 2015.

TALAULIKAR, V. S.; MANYONDA, I. T. Vitamin C as an antioxidant supplement in women's health: a myth in need of urgent burial. **European Journal of Obstetrics & Gynecology and Reproductive Biology**, v. 157, n. 1, p. 10-13, 2011.

TEIXEIRA, V. F. T.; PEREIRA, N. R.; WALDMAN, W. R.; ÁVILA, A. L. C. D.; PÉREZ, V. H.; RODRÍGUEZ, R. J. S. Ion exchange kinetics of magnetic alginate ferrogel beads produced by external gelation. **Carbohydrate Polymers**, v. 111, p. 198-205, 2014.

THAKUR, B. R.; SINGH, R. K.; HANDA, A. K. Chemistry and uses of pectin--a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 37, n. 1, p. 47-73, 1997.

THIES, C. Microcapsule characterization. In: **Microencapsulation of food ingredients**. Vilstrups, P. Leatherhead Publishing, 2001. p.31-54.

TIMGREN, A.; RAYNER, M.; DEJMEK, P.; MARKU, D.; SJÖÖ, M. Emulsion stabilizing capacity of intact starch granules modified by heat treatment or octenyl succinic anhydride. **Food Science & Nutrition**, v. 1, n. 2, p. 157-171, 2013.

TLILI, I.; HDIDER, C.; LENUCCI, M. S.; RIADH, I.; JEBARI, H.; DALESSANDRO, G. Bioactive compounds and antioxidant activities of different watermelon (*Citrullus lanatus* (Thunb.) Mansfeld) cultivars as affected by fruit sampling area. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 24, n. 3, p. 307-314, 2011.

UENOJO, M.; MARÓSTICA JÚNIOR, M. R.; PASTORE, G. M. 2007. Carotenoides: Propriedades, Aplicações e Biotransformação para Formação de Compostos de Aroma. **Química Nova**, 30 (3): 616-622.

VASCONCELOS, A. G.; AMORIM, A. D. G. N.; DOS SANTOS, R. C.; SOUZA, J. M. T.; DE SOUZA, L. K. M.; ARAÚJO, T. D. S. L.; NICOLAU, L. A. D.; DE LIMA CARVALHO, L.; DE AQUINO, P. E. A.; DA SILVA MARTINS, C.; ROPKE, C. D.; SOARES, P. M. G.; KUCKELHAUS, S. A. S.; MEDEIROS, J.-V. R.; LEITE, J. R. D. S. A. Lycopene rich extract from red guava (*Psidium guajava* L.) displays anti-inflammatory and antioxidant profile by reducing suggestive hallmarks of acute inflammatory response in mice. **Food Research International**, v. 99, p. 959-968, 2017.

VASCONCELOS, S. M. L.; GOULART, M. O. F.; MOURA, J. B. DE FRANÇA; MANFREDINI, V.; BENFATO, M. S.; KUBOTA, L. T. Espécies reativas de oxigênio e de nitrogênio, antioxidantes e marcadores de dano oxidativo em sangue humano: principais métodos analíticos para sua determinação. **Química Nova**, v. 30, p. 1323-1338, 2007.

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

VON LINTIG, J. Colors with functions: elucidating the biochemical and molecular basis of carotenoid metabolism. **Annual Review of Nutrition**, v. 30, p. 35-56, 2010.

WANG, B.; GAO, B.; ZIMMERMAN, A. R.; ZHENG, Y.; LYU, H. Novel biochar-impregnated calcium alginate beads with improved water holding and nutrient retention properties. **Journal of Environmental Management**, v. 209, p. 105-111, 2018.

WEISBURGER, J. H. Evaluation of the evidence on the role of tomato products in disease prevention. **Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine**, v. 218, n. 2, p. 140-3, 1998.

WICKER, L.; KIM, Y. Pectin and Health. In: (Ed.). **Encyclopedia of Food and Health**. Oxford: Academic Press, 2016. p.289-293. ISBN 978-0-12-384953-3.

WINNING, H.; VIREECK, N.; NØRGAARD, L.; LARSEN, J.; ENGELSEN, S. Quantification of the degree of blockiness in pectins using <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and chemometrics. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p. 256-266, 2007.

XIANQUAN, S.; SHI, J.; KAKUDA, Y.; YUEMING, J. Stability of lycopene during food processing and storage. **Journal of Medicinal Food**, v. 8, n. 4, p. 413-22, 2005.

YAN, H.; ZHENG BIAO, G. U. Morphology of modified starches prepared by different methods. **Food Research International**, v. 43, n. 3, p. 767-772, 2010.



YANG, C.-M.; LU, I. H.; CHEN, H.-Y.; HU, M.-L. Lycopene inhibits the proliferation of androgen-dependent human prostate tumor cells through activation of PPAR $\gamma$ -LXR $\alpha$ -ABCA1 pathway. **The Journal of Nutritional Biochemistry**, v. 23, n. 1, p. 8-17, 2012.

YETENAYET, B. T.; HOSAHALLI, S. R. Temperature and high pressure stability of lycopene and vitamin C of watermelon Juice. **African Journal of Food Science**, v. 9, n. 5, p. 351-358, 2015.

ZAM, W.; BASHOUR, G.; ABDELWAHED, W.; KHAYATA, W. Alginate-pomegranate peels' polyphenols beads: effects of formulation parameters on loading efficiency. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 50, p. 741-748, 2014.

ZHANG, Z.; ZHANG, R.; MCCLEMENTS, D. J. Encapsulation of  $\beta$ -carotene in alginate-based hydrogel beads: Impact on physicochemical stability and bioaccessibility. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 1-10, 2016.

ZHU, F. Encapsulation and delivery of food ingredients using starch based systems. **Food Chemistry**, v. 229, p. 542-552, 2017.

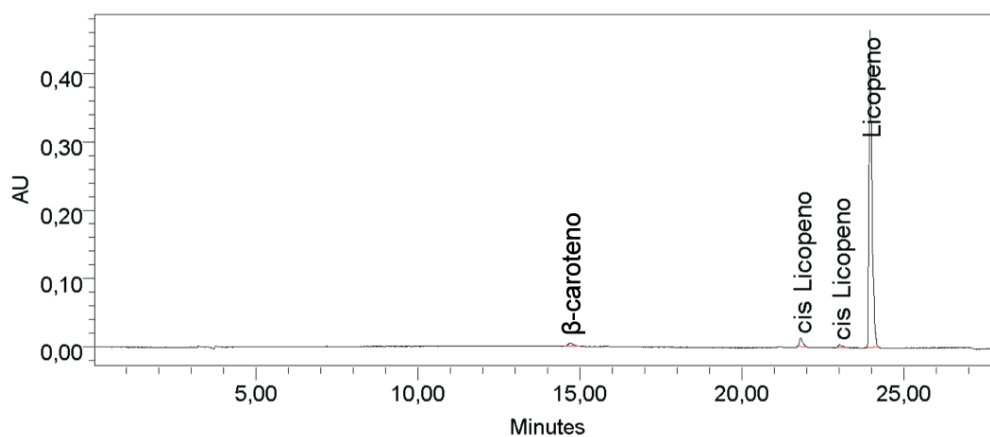
ZIA, K. M.; ZIA, F.; ZUBER, M.; REHMAN, S.; AHMAD, M. N. Alginate based polyurethanes: A review of recent advances and perspective. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 79, p. 377-387, 2015.

ZOTARELLI, M. F.; DA SILVA, V. M.; DURIGON, A.; HUBINGER, M. D.; LAURINDO, J. B. Production of mango powder by spray drying and cast-tape drying. **Powder Technology**, v. 305, p. 447-454, 2017.

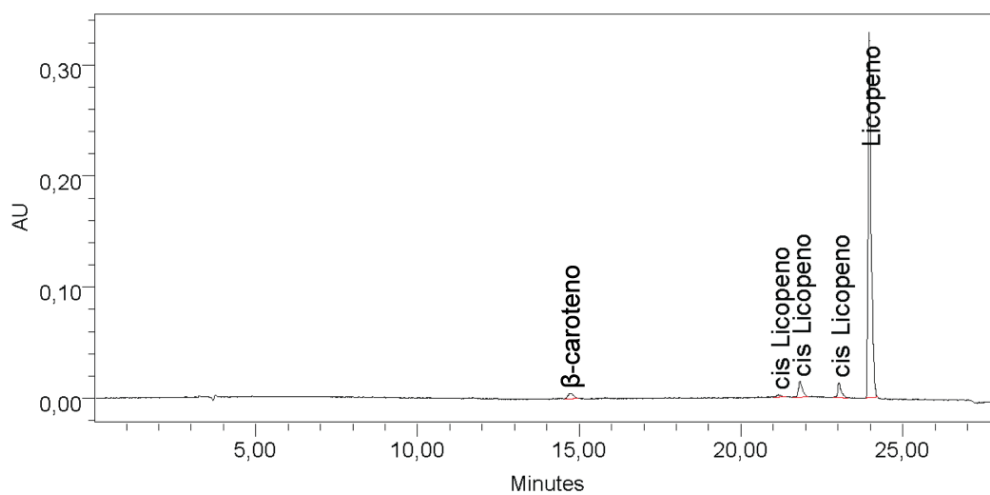
ZU, K.; MUCCI, L.; A ROSNER, B.; CLINTON, S.; LODA, M.; J STAMPFER, M.; GIOVANNUCCI, E. Dietary Lycopene, Angiogenesis, and Prostate Cancer: A Prospective Study in the Prostate-Specific Antigen Era. **JNCI Journal of the National Cancer Institute**, v. 106, n. 2, p. 1-10, 2014.

ZUIDAM, N. J.; SHIMONI, E. Overview of Microencapsulates for Use in Food Products or Processes and Methods to Make Them. In: (Ed.). **Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing**. New York, NY: Springer, 2010. cap. 2, p.3-29.

## 9 ANEXOS



**Figura 37:** Perfil de carotenoides do pó formulado com MD contendo o concentrado de licopeno obtido por *spray drying*.



**Figura 38:** Perfil de carotenoides do pó formulado com MD + Capsul<sup>®</sup> contendo o concentrado de licopeno obtido por *spray drying*.