



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Kennyha Thayres dos Santos Lima

Produção e caracterização físico-química de nanopartículas de amido contendo antocianinas da fruta do jabolão (*Syzygium cumini*)

Florianópolis

2021

Kennya Thayres dos Santos Lima

Produção e caracterização físico-química de nanopartículas de amido contendo antocianinas da fruta do jabolão (*Syzygium cumini*)

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestra em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Germán Ayala Valencia, Dr.

Coorientador: Prof. Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz, Dra.

Florianópolis

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Lima, Kennya Thayres dos Santos
Produção e caracterização físico-química de nanopartículas
de amido contendo antocianinas da fruta do jabolão
(*Syzygium cumini*) / Kennya Thayres dos Santos Lima ;
orientador, Germán Ayala Valencia, coorientador, Alcilene
Rodrigues Monteiro, 2021.
68 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Alimentos, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia de Alimentos. 2. Engenharia de Alimentos.
3. Precipitação antissolvente. 4. Antocianinas. 5. Amido.
I. Valencia, Germán Ayala. II. Monteiro, Alcilene
Rodrigues. III. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. IV.
Título.

Kennya Thayres dos Santos Lima

Produção e caracterização físico-química de nanopartículas de amido contendo antocianinas da fruta do jambolão (*Syzygium cumini*)

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Cristiano José de Andrade, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Alan Ambrosi, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia de Alimentos.

Prof. (a) Dra. Sandra Regina Salvador Ferreira
Coordenadora do Programa

Prof. Dr. Germán Ayala Valencia
Orientador

Florianópolis, 2021.

Dedico este trabalho à minha família, especialmente ao meu irmão caçula John.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e por me permitir chegar até aqui.

Aos meus pais, aos meus irmãos e aos familiares que me apoiaram. Amo muito vocês.

Ao professor Germán Ayala Valência por ser o melhor orientador e um grande exemplo de humanidade, humildade, profissionalismo, paciência e dedicação. À professora Alcilene Rodrigues Monteiro por ter coorientado este trabalho.

A todos os docentes do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, pelos ensinamentos.

À aluna de Iniciação Científica Jussara Garcez por ter contribuído na execução dos experimentos deste trabalho. Ao Laboratório de Engenharia Biológica (LiEB), onde a maior parte deste trabalho foi realizada. Ao Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN), especialmente aos técnicos Aline e Thiago pela disponibilidade. Ao Laboratório de Microscopia Óptica (LMO), especialmente ao professor Roberto Sacks De Campos. Ao Laboratório de Propriedades Físicas e Químicas de Alimentos (PROFI) e Central de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos.

Ao meu grande amigo Romicy por tudo, principalmente por ser um bom ouvinte. Ao Elder pelo apoio e amizade. A todos os amigos que torcem por mim.

À Jaízia, Mariane e Sandra por terem me ajudado em algum momento do mestrado.

À Universidade Federal de Santa Catarina. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela bolsa de mestrado.

A todos que contribuíram de maneira direta ou indireta para a realização deste trabalho.

RESUMO

As antocianinas (ACNs) podem ser empregadas na indústria de alimentos como corantes ou antioxidantes e estão relacionadas à prevenção de doenças. Na natureza, há diferentes fontes de antocianinas, muitas delas, pouco estudadas. O jambolão (*Syzygium cumini*) é uma árvore de grande porte e pode ser encontrada em grande parte do país. A fruta do jambolão é uma relevante fonte de antioxidantes e apresenta cor púrpura intensa por ser rica em antocianinas. Devido sua elevada instabilidade, uma forma de proteger as antocianinas é a utilização de materiais de barreiras como amido, na forma de nanopartículas. Assim, este trabalho teve por objetivo estudar o efeito da cristalinidade e da concentração dos amidos de batata e mandioca nas propriedades físico-químicas de nanopartículas de amido contendo antocianinas do jambolão produzidas pelo método de precipitação antissolvente. Para tal, ACNs foram extraídas da polpa e da casca do jambolão em etanol acidificado, a 35 °C por 80 min, sob agitação. Realizou-se a precipitação antissolvente do extrato de ACNs em soluções de amido (5 e 10 % m/v), previamente gelatinizadas a 90 °C e resfriadas até 30 °C, por 30 min. O material obtido foi caracterizado quanto a sua estrutura, comportamento térmico, solubilidade, propriedades colorimétricas e estabilidade, além disso, calculou-se a eficiência de retenção (ER). Os pós de amidos modificados contendo ACNs apresentaram coloração vermelha típica de ACNs. As amostras com 5% m/v de concentração de amido apresentaram valores de eficiência de retenção variando de 9,89 a 12,37% e aquelas com 10% m/v de concentração de amido apresentaram valores de ER de 2,78 e 4,33%. Os valores de ER não foram influenciados pela fonte de amido. O amido de batata modificado (5% m/v) apresentou coloração rosa claro a cinza em diferentes pHs. As amostras de nanopartículas foram insolúveis em etanol e solúveis em água destilada e água destilada acidificada. Os resultados indicaram que após a precipitação por antissolvente, todos os amidos modificados apresentaram estrutura cristalina tipo V, típica de amidos com baixa cristalinidade. A cristalinidade relativa nos amidos modificados diminuiu, oscilando entre 1,0% e 2,5%, em relação aos amidos nativos (20,9% e 14,2%). A amorfização desses amidos foi confirmada por microscopia de luz polarizada e pelas curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras que não apresentaram transição de gelatinização. Os amidos modificados apresentaram distribuições bimodais com tamanho de partícula entre 30 e 100 nm e entre 200 e 900 nm. Não houve efeito do tipo e concentração de amido na distribuição granulométrica dos amidos modificados ($p > 0,05$). Neste estudo, foram obtidos amidos modificados amorfos. Verificou-se que o tipo de estrutura cristalina não afeta significativamente as propriedades dos amidos modificados e que a concentração de amido afetou apenas os valores de ER. Valores de baixo teor de umidade e atividade de água de amidos modificados contendo antocianinas sugerem que esses pós podem ser classificados como pós de baixa umidade, que não são suscetíveis ao crescimento de microrganismos e reações químicas. Além disso, esses pós foram completamente dispersos em água e água acidificada à temperatura ambiente. Assim, as nanopartículas de amidos modificados contendo antocianinas obtidas neste trabalho podem ser usados como corante alimentar natural.

Palavras-chave: Precipitação antissolvente. Nanopartículas biopoliméricas. Pigmentos naturais.

ABSTRACT

Anthocyanins (ACNs) can be used in the food industry as dyes or antioxidants and are related to disease prevention. In nature, there are different sources of anthocyanins, many of them, little studied. The jambolan (*Syzygium cumini*) is a large tree and can be found in much of the country. The jambolan fruit is a relevant source of antioxidants and exhibits an intense purple color due to the high anthocyanin content. Due to its high instability, a way to protect anthocyanins is to use barrier materials such as starch, in the form of nanoparticles. Thus, this work aimed to study the effect of crystallinity and concentration of potato and cassava starches on the physicochemical properties of starch nanoparticles containing jambolan anthocyanins, produced by the anti-solvent precipitation method. For this purpose, ACNs were extracted from the pulp and skin of the jambolan in acidified ethanol at 35 °C for 80 min, under agitation. Anti-solvent precipitation of the ACNs was carried out in starch solutions (5 and 10% w/v), previously gelatinized at 90 °C and cooled to 30 °C, for 30 min. The material obtained was characterized in terms of its structure, thermal behavior, solubility, colorimetric properties and stability, in addition, the trapping efficiency (TE) was calculated. Modified starch powders containing ACNs showed a red color typical of ACNs. Samples with 5% w/v starch concentration showed retention efficiency values ranging from 9.89 to 12.37% and those with 10% w/v starch concentration showed ER values of 2.78 and 4.33 %. The TE values were not influenced by the starch source. The modified potato starch (5% w/v) showed a light pink to gray color at different pHs. The nanoparticle samples were insoluble in ethanol and soluble in distilled water and acidified distilled water. The results indicated that after the precipitation of the antisolvent, all the modified starches presented V-type crystalline structure, typical of starches with low crystallinity. The relative crystallinity in the modified starches decreased, oscillating between 1.0% and 2.5%, in relation to native starches (20.9% and 14.2%). The amorphization of these starches was confirmed by polarized light microscopy and by differential scanning calorimetry (DSC) curves of the samples that did not show a gelatinization transition. The modified starches showed bimodal distributions with particle size between 30 and 100 nm and between 200 and 900 nm. There was no effect of the type and concentration of starch on the granulometric distribution of the modified starches ($p > 0.05$). In this study, amorphous modified starches were obtained. It was found that the type of crystalline structure does not significantly affect the properties of the modified starches and that the starch concentration affected only the TE values. Values of low moisture content and water activity of modified starches containing anthocyanins suggest that these powders can be classified as low moisture powders, which are not susceptible to the growth of microorganisms and chemical reactions. In addition, these powders were completely dispersed in water and acidified water at room temperature. Thus, the modified starch nanoparticles containing anthocyanins obtained in this work can be used as a natural food color.

Keywords: Anti-solvent precipitation. Biopolymeric nanoparticles. Natural pigments.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química das antocianidinas.....	20
Figura 2 – Estrutura parcial das cadeias de amido. (a) amilose, (b) amilopectina.	23
Figura 3– Exemplos de sistemas de entrega coloidal que podem ser usados para encapsular, proteger e entregar ingredientes alimentares funcionais com a localização mais provável do composto bioativo com base em sua hidrofiliabilidade ou hidrofobicidade.	26
Figura 4 – Representação esquemática de formas de encapsulamento.	27
Figura 5 – Modelo de difratograma para cálculo da cristalinidade relativa; Ac e Aa indicam as porções cristalinas e amorfas no difratograma de raio-X, respectivamente.	35
Figura 6– Distribuição do tamanho de partícula das amostras de AM (amido de mandioca) e AB (amido de batata).....	39
Figura 7– Distribuição de tamanho de partícula (a) AMM (amido de mandioca modificado) e AMM-ACN (amido de mandioca modificado com antocianinas), (b) ABM (amido de batata modificado) e ABM-ACN (amido de batata modificado com antocianinas).....	40
Figura 8 – Difratogramas de raio-X dos pós de (a) AM (amido de mandioca), AMM (amido de mandioca modificado) e AMM-ACN (amido de mandioca modificado com antocianinas), (b) AB (amido de batata), ABM (amido de batata modificado) e ABM-ACN (amido de batata modificado com antocianinas).....	42
Figura 9 – Difratogramas de DRX indicando as linhas de base correspondentes as áreas amorfas do AM (amido de mandioca) e do AB (amido de batata).....	43
Figura 10 – Difratogramas de DRX indicando as linhas de base correspondentes as áreas amorfas dos amidos AMM (amido de mandioca modificado), AMM-ACN (amido de mandioca modificado com antocianinas), ABM (amido de batata modificado) e ABM-ACN (amido de batata modificado com antocianinas).....	44
Figura 11 – Fotomicrografias sob luz polarizada (a) AM (amido de mandioca), (b) AB (amido de batata), (c) 5% AMM-ACN (5% amido de mandioca modificado com antocianinas), (c) 5% ABM (5% amido de batata modificado), (d) 5% ABM-ACN (5% amido de batata modificado com antocianinas), (e) 10% AMM (10% amido de mandioca modificado), (f) 10% AMM-ACN (10% amido de mandioca modificado com antocianinas), (g) 10% ABM (10%	

amido de batata modificado) e (h) 10% ABM-ACN (10% amido de batata modificado com antocianinas).....	45
Figura 12 – Espectros no FTIR dos pós de AM (amido de mandioca), AMM (amido de mandioca modificado), AMM-ACN (amido de mandioca modificado com antocianinas), (AB (amido de batata), ABM (amido de batata modificado) e ABM-ACN (amido de batata modificado com antocianinas).....	46
Figura 13 – Temogramas de DSC dos pós de AM (amido de mandioca), AMM (amido de mandioca modificado), AMM-ACN (amido de mandioca modificado com antocianinas), (AB (amido de batata), ABM (amido de batata modificado) e ABM-ACN (amido de batata modificado com antocianinas).....	47
Figura 14 – Pós de AM (amido de mandioca), AMM (amido de mandioca modificado), AMM-ACN (amido de mandioca modificado com antocianinas), (AB (amido de batata), ABM (amido de batata modificado) e ABM-ACN (amido de batata modificado com antocianinas).....	50
Figura 15 – Aspecto visual do amido de batata modificado (5% m/v) contendo antocianinas em função do pH.	52
Figura 16 – Amidos modificados com ACNs dissolvidos em diferentes solventes. (a) Dissolvido em etanol, (b) dissolvido em etanol acidificado (c) dissolvido em água destilada e (d) dissolvido em água destilada acidificada.	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição centesimal e parâmetros físico-químicos do fruto jambolão	19
Tabela 2 – Eficiência de retenção de antocianinas nas amostras de AMM-ACN (amido de mandioca modificado com antocianinas) e ABM-ACN (amido de batata modificado com antocianinas).....	38
Tabela 3 – Potencial Zeta (PZ) das amostras de AM (amido de mandioca), AB (amido de batata), AMM (amido de mandioca modificado), ABM (amido de batata modificado), AMM-ACN (amido de mandioca modificado com antocianinas) e ABM-ACN (amido de batata modificado com antocianinas).....	41
Tabela 4 – Cristalinidade relativa das amostras de AM (amido de mandioca), AB (amido de batata), AMM (amido de mandioca modificado), ABM (amido de batata modificado), AMM-ACN (amido de mandioca modificado com antocianinas) e ABM-ACN (amido de batata modificado com antocianinas).....	43
Tabela 5 – Umidade e atividade de água das amostras de AM (amido de mandioca), AB (amido de batata), AMM (amido de mandioca modificado), ABM (amido de batata modificado), AMM-ACN (amido de mandioca modificado com antocianinas) e ABM-ACN (amido de batata modificado com antocianinas).....	48
Tabela 6 – Parâmetros de cor (L^* , a^* , b^* , e ΔE^*) das amostras de AM (amido de mandioca), AB (amido de batata), AMM (amido de mandioca modificado), ABM (amido de batata modificado), AMM-ACN (amido de mandioca modificado com antocianinas) e ABM-ACN (amido de batata modificado com antocianinas).....	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

μg Microgramas

Aa Área amorfa

AB Amido de batata

ABM Amido de batata modificado

ABM-ACN Amido de batata modificado com antocianinas

Ac Área cristalina

ACNs Antocianina

AM Amido de mandioca

AMM Amido de mandioca modificado

AMM-ACN Amido de mandioca modificado com antocianinas

ANOVA Análise de Variância

ANOVA Análise de Variância

a_w Atividade de água

C Carbono

cm Centímetros

CR Cristalinidade relativa

d Espaçamento interplanar

DRX Difratoograma de Raio-X

DSC Calorimetria Exploratória Diferencial

ER Eficiência de retenção

EUA Estados Unidos

FTIR Espectroscopia no Infra-Vermelho por Transformada de Fourier

H Hidrogênio

h Horas

H₂O Água

HCl Ácido Clorídrico

KBr Brometo de potássio

mg Miligramas

mL Mililitros

mV Milivolt

n Ordem de reflexão

nm Nanômetros

O Oxigênio

OH Hidroxila R Radical

pH Potencial hidrogeniônico

PZ Potencial Zeta

rpm Rotações por minuto

T_{ACNs} Teor de antocianinas total

T_{ACNsextrato} Teor do extrato de antocianinas

TU Teor de umidade

USB Porta serial universal

UV-Vis Ultravioleta-visível

LISTA DE SÍMBOLOS

©	Direitos autorais
®	Registrado
°C	Graus Celsius
θ	Ângulo de reflexão.
λ	Comprimento de onda
ΔH	Variação de entalpia
\geq	Maior que ou igual a
\leq	Menor que ou igual a
$>$	Maior que
%	Porcentagem
$M\omega$	Peso molecular
DF	Fator de diluição
ε	Absortividade molar
L	Comprimento da cubeta
A	Absorbância

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVO GERAL	17
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	18
2.1	JAMBOLÃO	18
2.2	ANTOCIANINAS	19
2.3	AMIDO.....	22
2.4	TÉCNICAS DE ENCAPSULAÇÃO	25
2.4.1	Precipitação antissolvente	28
2.4.1.1	<i>Precipitação antissolvente com amido</i>	<i>29</i>
2.4.1.1.1	Nanopartículas de amido e antocianinas por precipitação antissolvente.....	30
3	MATERIAL E MÉTODOS	31
3.1	MATERIAL.....	31
3.2	EXTRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE ANTOCIANINAS.....	31
3.3	RETENÇÃO DE ANTOCIANINAS EM AMIDOS DURANTE A PRECIPITAÇÃO ANTISSOLVENTE	32
3.4	CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS MODIFICADOS	33
3.4.1	Eficiência de Retenção.....	33
3.4.2	Distribuição de Tamanho de Partícula e Potencial Zeta.....	33
3.4.3	Difração de Raio-X e Microscopia de luz polarizada	34
3.4.4	Espectroscopia no Infra-Vermelho por Transformada de Fourier	35
3.4.5	Calorimetria Exploratória Diferencial	35
3.4.6	Umidade e Atividade de Água	36
3.4.7	Cor.....	36

3.4.8	Estudo de Dessorção	37
3.4.9	Análise Estatística	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1	EFICIÊNCIA DE RETENÇÃO (ER).....	38
4.2	DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA E POTENCIAL ZETA....	39
4.3	DIFRAÇÃO DE RAIO-X E MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA	41
4.4	ESPECTROSCOPIA NO INFRA-VERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	46
4.5	PROPRIEDADES TÉRMICAS	47
4.6	UMIDADE (TU) E ATIVIDADE DE ÁGUA (A_w).....	48
4.7	COR	49
4.8	EXPERIMENTOS DE DESSORÇÃO.....	52
5	CONCLUSÃO	54
5.1	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	54
	REFERÊNCIAS	55
	ANEXO A – Artigo referente a presente dissertação publicado no periódico Starch.	66

1 INTRODUÇÃO

Os amidos são polissacarídeos utilizados como fonte de energia por plantas e são armazenados na forma de grãos com diferentes formatos (por exemplo, esferas, elipsoides, polígonos, entre outros) e tamanhos (entre 0,1 e 200 μm), dependendo da fonte botânica (VALENCIA; SOBRAL, 2018). Esse polissacarídeo pode ser classificado como um biopolímero abundante, barato e biodegradável que tem sido amplamente utilizado em diferentes aplicações alimentícias e não alimentícias (CHIN; PANG; TAY, 2011; SONG; THIO; DENG, 2011; TAY; PANG; CHIN, 2012; VALENCIA; DJABOUROV; SOBRAL, 2016; VALENCIA; SOBRAL, 2018).

Os grânulos de amido são formados por cadeias de amilose linear (20-30%) e amilopectina ramificada (70-80%), onde a razão amilose/amilopectina depende da fonte (VALENCIA; SOBRAL, 2018). Os grânulos de amido apresentam estrutura semicristalina, estando associados principalmente às interações da cadeia da amilopectina. A cristalinidade do amido pode ser classificada como tipo A, B e C, típicas de amidos de cereais, tubérculos e leguminosas, respectivamente. Os tipos A e B são as estruturas cristalinas mais comuns encontradas nos amidos nativos. Além disso, o tipo C é considerado uma mistura de estruturas cristalinas dos amidos do tipo A e B. Cada tipo de estrutura cristalina do amido fornece características físicas e químicas particulares aos grânulos, desejadas ou não pelo setor industrial (DULARIA et al., 2019; FROST et al., 2009; HE; WEI, 2017; PINTO et al., 2012).

Normalmente, os amidos nativos têm demonstrado baixa solubilidade em água fria, fácil retrogradação, baixa capacidade de emulsificação e estabilidade de armazenamento inadequada em temperaturas baixas (ALI; DASH; ROUTRAY, 2020). Uma alternativa para melhorar as propriedades físico-químicas dos amidos nativos é modificá-los por meio de tratamentos químicos, físicos e/ou enzimáticos (AHMAD et al., 2020; ALI; DASH; ROUTRAY, 2020; KIM et al., 2004). O método de precipitação antissolvente é um tratamento químico onde os grânulos de amido são hidrolisados por aquecimento do biopolímero na presença de uma solução ácida ou alcalina, seguido pela precipitação do amido após a adição de etanol por gotejamento à primeira solução (CHACON et al., 2019). Recentemente, esse método foi usado para reter e estabilizar compostos bioativos como curcumina, catequina, quercetina e antocianinas (ACNs) nos amidos modificados

(ACEVEDO-GUEVARA et al., 2018; AHMAD et al., 2019; CHIN; YAZID; PANG, 2014; FARRAG et al., 2018; XU et al., 2019a).

As antocianinas são compostos fenólicos pertencentes aos flavonoides. Essas são o principal grupo de pigmentos hidrossolúveis naturais em plantas, responsáveis pela coloração azul a vermelha em muitas frutas e vegetais (CAPELLO et al., 2019; ZHANG; BUTELLI; MARTIN, 2014). A ingestão de ACNs está correlacionada com a prevenção de doenças cardiovasculares, câncer e doenças neurodegenerativas (YOUSUF et al., 2016).

Um fruto rico em antocianinas é o jambolão (*Syzygium cumini*), árvore tropical da família Myrtaceae amplamente cultivada no Brasil como planta ornamental e de sombra. Considerando que a fruta não tem valor comercial no país e a maior parte da produção é perdida, o jambolão torna-se uma matéria-prima barata para a extração de ACNs (DA SILVA et al., 2018; RUFINO, 2008; SARI et al., 2012). Esta fruta exibe uma cor púrpura intensa devido ao alto conteúdo de ACNs (cerca de 771 mg/100 g de peso seco) sendo delphinidina-3-glicosídeo, petunidina-3-glicosídeo e malvidina-3-glicosídeo as principais ACNs presentes (BRITO et al., 2007; LAGO-VANZELA et al., 2011; PEREIRA DA SILVA et al., 2018).

Na literatura consultada, nenhum estudo explorou o impacto da estrutura cristalina do amido na retenção de ACNs em amidos modificados, bem como a valorização de ACNs de jambolão após sua estabilização com esse biopolímero.

1.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o efeito da cristalinidade e da concentração de amido de mandioca e batata nas propriedades físico-químicas de nanopartículas contendo antocianinas do jambolão.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Quantificar a eficiência de retenção das antocianinas em nanopartículas de amido;
- Analisar a estrutura e as propriedades térmicas dos amidos modificados contendo antocianinas;
- Caracterizar as propriedades colorimétricas das amostras;
- Avaliar a solubilidade dos materiais obtidos em diferentes solventes.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 JAMBOLÃO

O jambolão (*Syzygium cumini*) é originário da Índia e pertence à família Myrtaceae, que engloba diversas espécies de outros frutos tropicais amplamente consumidos no Brasil como a goiaba e a pitanga. É popularmente conhecida por outros nomes como jamelão, cereja, jalão, kambol, jambu, jambul, azeitona-do-nordeste, ameixa-roxa, azeitona, murta, baga-de-freira, guapê, jambuí e azeitona-da-terra, dentre outros nomes. Essa frutífera cresce muito bem em diferentes tipos de solo e está adaptada às condições brasileiras. Assim, o jambolão pode ser encontrado em grande parte do país (MUSSI, 2018; NUNES, 2019).

A árvore do jambolão é de grande porte podendo alcançar mais de 20 m de altura, com tronco geralmente tortuoso. Possui larga, densa e bem formada copa (3 a 4,5 m de diâmetro de projeção), capaz de oferecer sombra, motivo pelo qual é frequentemente cultivada como árvore ornamental nas proximidades das casas no interior do país e na arborização urbana. Suas folhas são simples, coriáceas, glabras, aromáticas, lustrosas e inteiras apresentando em volta de 20 cm de comprimento e 8 cm de largura, as inflorescências possuem flores numerosas, pequenas, brancas, hermafroditas e ramificadas (NUNES, 2019; RUFINO, 2008).

No Brasil, a maturação ocorre nos meses de janeiro a maio. O fruto (também chamado de jambolão) é uma baga elipsoide que possui apenas uma semente que está coberta por uma polpa carnosa e comestível, mucilaginoso e doce, mas levemente amarga e adstringente. Sua coloração, inicialmente branca, durante o amadurecimento torna-se vermelha e quando maduras, roxo escuro intenso. A pele costuma ser utilizada em conjunto com a polpa (RUFINO, 2008; SANTOS, 2017; SOARES, 2015).

Os frutos do jambolão são uma relevante fonte de antioxidante, sendo considerados frutos com grande potencial nutracêutico, apresentam uma cor púrpura intensa devido ao alto teor de compostos antociânicos (771 mg/100 g de peso seco) como delfinidina-3-glicosídeo, petunidina-3-glicosídeo e malvidina-3-glicosídeo (BRITO et al., 2007; LAGO-VANZELA et al., 2011; PEREIRA DA SILVA et al., 2018). Além disso, apresentam teores relevantes de ácidos fenólicos, como o ácido elágico e flavonóides, como a quercitina e a rutina (NUNES, 2019). A Tabela 1 apresenta a média da composição centesimal e parâmetros físico-químicos do jambolão.

Tabela 1 – Composição centesimal e parâmetros físico-químicos do fruto jambolão

Componentes	Polpa de jambolão
Teor de água	88,00%
Resíduos minerais fixo	0,34%
Extrato etéreo	0,30%
Proteínas	0,67%
Carboidratos totais	10,70%
Açúcares redutores	1,00%
Fibra alimentar	0,28%
Acidez	5,91%
pH	3,90
Sólidos solúveis totais	9,00 °Brix
Vitamina C	146,37mg/g

Fonte: Adaptado de Nunes (2019).

O consumo dos frutos do jambolão ocorre principalmente *in natura*, mas também podem ser processados na forma de compotas, licores, vinhos, vinagre, geleias, tortas e doces. Apesar da sua rica composição, boa parte da safra é desperdiçada, devido a sua alta produção espontânea, sabor adstringente, curta vida útil *in natura* e devido à falta de conhecimento sobre a fruta e suas possibilidades de processamento (SANTOS, 2017). Deste modo, a retirada de composto de alto valor agregado como as antocianinas ou processamento desta fruta são boas alternativas para evitar o desperdício do fruto do jambolão.

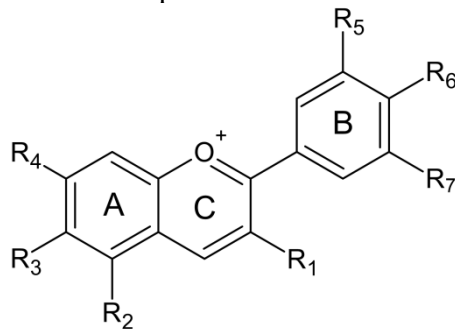
2.2 ANTOCIANINAS

Antocianinas (do grego *anthos* = flor e *kianos* = azul) são compostos bioativos pertencentes aos flavonóides. As antocianinas são pigmentos solúveis em água responsáveis pelas cores azul, vermelho e roxo de flores, frutas, vegetais e alguns grãos de cereais. Frutas e vegetais como acerola, beringela e jambolão têm sido estudados como fonte de antocianinas (PATRAS et al., 2010; YOUSUF et al., 2016; ZHANG; BUTELLI; MARTIN, 2014).

As antocianinas são glicosídeos ou acilglicosídeos de antocianidinas (ou agliconas) (Figura 1), compostas quimicamente pelo esqueleto C6-C3-C6. As principais antocianinas

encontradas nos alimentos são derivadas das seguintes agliconas: pelargonidina, cianidina, delphinidina, peonidina, petunidina e malvidina, que variam pelo número e grau de metilação dos grupos hidroxilas no anel B das antocianidinas. Normalmente, a metilação aumenta a vermelhidão e melhora a estabilidade, enquanto a hidroxilação aumenta o azulado e reduz a estabilidade (RODRIGUEZ-AMAYA, 2019; STINTZING; CARLE, 2004).

Figura 1 – Estrutura química básica das antocianidinas.



Fonte: Adaptado de Castañeda-Ovando et al. (2009)

As antocianinas têm sido usadas como pigmentos em uma ampla variedade de alimentos e bebidas. Além disso, esse grupo de compostos pode ser eficaz para aumentar a capacidade antioxidante de produtos (EINBOND et al., 2004; KÄHKÖNEN; HEINONEN, 2003; MAZZA et al., 2002) e, desta forma, melhorar a atividade antimicrobiana e inibidora de enzimas no produto no qual as ACNs sejam adicionadas (BAHARFAR; AZIMI; MOHSENI, 2015; CÁSEDAS et al., 2017; DEMIRBAS et al., 2017; JUNQUEIRA-GONÇALVES et al., 2015; KHALIFA et al., 2015; MA et al., 2019; SUN et al., 2018).

Com relação as aplicações das ACNs como aditivo natural em produtos alimentícios, seu efeito antioxidante desempenha um papel vital na prevenção e/ou tratamento de doenças graves como câncer, obesidade, cardiopatias, entre outras (KHAN et al., 2018; LEE et al., 2017; LIN et al., 2017; WALLACE; SLAVIN; FRANKENFELD, 2016; WINTER; BICKFORD, 2019).

Embora as antocianinas sejam importantes antioxidantes, essas possuem aplicação limitada devido a sua elevada instabilidade, degradabilidade e interação com outros compostos da matriz alimentar. A cor e a estabilidade das antocianinas são afetadas por diversos fatores, como pH, temperatura de armazenamento e processamento, estrutura química, concentração, luz ultravioleta, oxigênio, solventes, presença de enzimas, copigmentos, proteínas e íons metálicos (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009; RODRIGUEZ-AMAYA, 2019). Tavares et al. (2020) determinaram os valores de tempo de

meia-vida ($t_{1/2}$) e energia de ativação para o suco de jambolão em pó rico em antocianinas, ao longo do período de armazenamento e em diferentes temperaturas, com o objetivo de compreender os mecanismos de degradação desses produtos. Os autores obtiveram valores de meia-vida de 630 (35 °C) a 2310 (4 °C) dias e energia de ativação de 26,15 kJ/mol determinada pela equação de Arrhenius. Como as antocianinas são compostos termossensíveis obteve-se um maior tempo de meia-vida na menor temperatura de armazenamento.

As antocianinas mudam de cor e estrutura de acordo com o pH, devido à sua estrutura molecular iônica. Em pH 1 (cátion flavílio), as antocianinas são vermelhas e roxas. Em pH 2 a 4 (espécie quinóide), o azul é a cor predominante. Em pH 5 a 6 (pseudobase e chalcona) as antocianinas apresentam-se incolores. Por outro lado, as soluções alcalinas (pH > 7) levam à degradação das antocianinas. Assim, as antocianinas são mais estáveis em soluções ácidas quando comparadas às condições básicas e neutras (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009; KHOO et al., 2017).

Em geral, o processamento térmico dos alimentos diminui a estabilidade das antocianinas durante o processamento e armazenamento. É possível que o processamento térmico acima de 50 °C possa induzir algumas reações químicas inesperadas e indesejadas o que pode ter um grande impacto na qualidade da cor e também pode afetar as propriedades nutricionais. A degradação térmica das antocianinas segue uma cinética de reação de primeira ordem. Esses compostos também são suscetíveis à deglucosilação, ataque nucleofílico de água, clivagem e polimerização. Na presença de oxigênio, ocorre oxidação, gerando produtos marrons. Além disso, as antocianinas podem ser degradadas enzimaticamente na presença de polifenoloxidase, portanto, alguns autores relataram que a inclusão de uma etapa de aquecimento moderado (aproximadamente 50 °C) pode ter um efeito positivo na retenção de antocianinas. Reações de escurecimento enzimático podem ser evitadas por outros fatores, sem o emprego de tratamento térmico, adicionando inibidores químicos como sulfitos, sais e agentes redutores, reduzindo o pH e suprimindo oxigênio. Assim, a temperatura a ser utilizada pode ter efeito positivo ou negativo na retenção de antocianinas, portanto, a temperatura deve ser avaliada após o processamento (CAVALCANTI; SANTOS; MEIRELES, 2011; KHOO et al., 2017; PATRAS et al., 2010; RODRIGUEZ-AMAYA, 2019).

Apesar de suas propriedades biológicas, as ACNs são sensíveis à luz, oxigênio, reação enzimática e variação de pH. Se as antocianinas forem utilizadas sem passar por processo de estabilização, recomenda-se a aplicação de antocianinas em alimentos ácidos que

não passaram por processamento em temperaturas superiores a 50 °C, e principalmente que sejam embalados protegidos da luz para que as propriedades das antocianinas não sejam perdidas durante o processamento e/ou armazenamento. Assim, diversos estudos têm melhorado a estabilidade e/ou biodisponibilidade das antocianinas, empregando técnicas como encapsulação, adsorção e atmosferas modificadas. As antocianinas têm sido aplicadas principalmente como corante alimentar e como compostos antioxidantes. A inovação na aplicação desses compostos é o uso de fontes geralmente subutilizadas como o jambolão, que contém altos teores de ACNs.

2.3 AMIDO

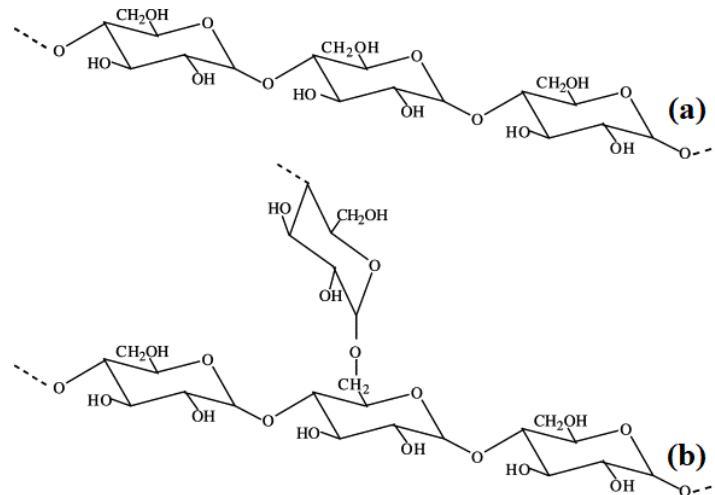
O amido é um polímero natural, renovável e biodegradável, produzido por diversas plantas como fonte de energia armazenada. É o segundo material de biomassa mais abundante na natureza. É encontrado em raízes de plantas, caules, sementes de colheitas e produtos básicos como arroz, milho, trigo, mandioca e batata. A indústria de amido extrai e refina amidos por moagem úmida, peneiramento e secagem. Esse biopolímero é usado como extraído da planta e é chamado de amido nativo; ou sofre uma ou mais modificações para atingir propriedades específicas e é chamado de amido modificado. Em todo o mundo, as principais fontes de amido são milho (82%), trigo (8%), batata (5%) e mandioca (5%), de onde deriva o amido de tapioca. Em 2016, a produção mundial anual de amido foi de aproximadamente dois bilhões de toneladas, que inclui cereais como arroz, milho, trigo, cevada e outros. No entanto, a produção de amido de raízes e tubérculos foi superior a 700 milhões de toneladas (CORRE; BRAS; DUFRESNE, 2010; MAHMOOD et al., 2017).

O amido nativo trata-se de pó branco semelhante à farinha, insolúvel em água fria. Esse pó é composto por grânulos microscópicos com diâmetros variando de 0,1 a 200 µm, dependendo da fonte de amido, e com densidade de 1,5. Apresentam distribuição de tamanho de partícula unimodal, bimodal e trimodal. A maioria dos grânulos é oval, mas também são encontrados grânulos redondos, esféricos, poligonais e de formato irregular (CAI et al., 2014; CORRE; BRAS; DUFRESNE, 2010; HOOVER, 2001).

O amido se apresenta como grânulos semicristalinos composto por dois polissacarídeos a amilose (20-30%) que é uma macromolécula essencialmente linear de α -D-glucose conectadas por ligações glicosídicas $\alpha(1\rightarrow4)$; e pela amilopectina que é altamente ramificada (70-80%) composta por ligações glicosídicas $\alpha(1\rightarrow4)$ e $\alpha(1\rightarrow6)$ (Figura 2). A

proporção de amilose e amilopectina no amido depende da fonte e exerce influência significativa na viscosidade e gelatinização do amido (TESTER; KARKALAS; QI, 2004; VALENCIA; SOBRAL, 2018).

Figura 2 – Estrutura parcial das cadeias de amido. (a) amilose, (b) amilopectina.



Fonte: Adaptado de Muralikrishna e Nirmala (2005)

Sob microscópio de luz polarizada os grânulos de amido apresentam birrefringência, o que aponta um certo grau de organização molecular. A parte linear das moléculas de amilopectina forma estruturas de duplas hélices, estabilizadas por ligações de hidrogênio entre grupamentos hidroxila. São elas que dão origem às regiões cristalinas dos grânulos. A região amorfa é constituída pelas ramificações de amilopectina e pelas cadeias de amilose (SOUZA; ANDRADE, 2000). Tester, Karkalas e Qi (2004) relatam que tanto as cadeias de amilose quanto as cadeias externas de amilopectina podem formar duplas hélices e assim serem responsáveis por domínios cristalinos nos grânulos de amido. Contudo, na maioria dos amidos, tal característica está restrita à molécula de amilopectina.

Os grânulos de amido possuem diferentes cristalinidades, apresentando padrões de difratogramas tipo A, B e C, dependendo do comprimento de cadeia da amilopectina. Amidos do tipo A apresentam maiores picos de intensidade nos ângulos de difração 2θ em aproximadamente $15,3^\circ$; $17,1^\circ$; $18,2^\circ$ e $23,5^\circ$ sendo evidenciados em amidos de cereais. Já o tipo B apresenta maiores picos de intensidade de difração para os ângulos a 2θ a $5,6^\circ$; 15° ; $17,2^\circ$; $22,2^\circ$ e 23° sendo mais comum nos amidos de tuberosas, assim como em amidos com alto teor de amilose. O tipo C é menos comum e apresenta uma mistura das características A e

B, com predominância de A. Têm-se ainda um quarto tipo de cristalinidade, um padrão tipo V, que pode aparecer após a gelatinização dos grânulos; esse tipo é formado pela cristalização da amilose com lipídios; apresenta picos de intensidade nos ângulos de difração 2θ em aproximadamente $12,6^\circ$; $13,2^\circ$; $19,4^\circ$ e $20,6^\circ$ (LI; ZHOU; JIN, 2021; LIU et al., 2009).

Quando aquecido, o amido nativo, em excesso de água (>60%) sua natureza semicristalina e arquitetura 3D são gradualmente interrompidas, resultando na transição de fase de uma estrutura granular ordenada para um estado desordenado na água, que é conhecido como gelatinização. A gelatinização ocorre em uma faixa de temperatura característica da fonte de amido, geralmente entre 60 e 80 °C. Nesse processo, portanto, há a perda de birrefringência e da cristalinidade pois isto provoca o desenrolamento da dupla hélice de amilopectina. Essa perda é observada usando-se luz polarizada (perda da Cruz de Malta) e pelo desaparecimento da cristalinidade evidenciada por difração de raios X. A gelatinização é acompanhada por uma mudança bastante acentuada na viscosidade da solução, promove mudanças irreversíveis em suas propriedades: inchamento dos grânulos, perda de amilose para a solução, dissociação das duplas hélices, fusão dos cristais e solubilização do amido (HOOVER, 2001; XIE; HALLEY; AVÉROUS, 2012).

O processo de gelatinização é afetado pelas características dos grânulos de amido: composição, morfologia, arquitetura molecular e peso molecular. Após a gelatinização, com o resfriamento e armazenamento do gel, ocorre o processo de retrogradação, tendência das moléculas de amilose e amilopectina se reorganizarem e formarem uma nova estrutura cristalina, que foi perdida durante a gelatinização. A amilose e a amilopectina têm funções distintas nesse processo. A amilose tem uma alta tendência à retrogradação e produz géis duros e filmes fortes. Já a amilopectina dispersa em água é mais estável e produz filmes fracos e géis moles (pouco viscosos) (XIE; HALLEY; AVÉROUS, 2012; XU et al., 2013).

Os amidos em sua forma nativa, isto é, aqueles que não passaram por nenhum processo de modificação, têm aplicação limitada na indústria de alimentos por possuírem certas restrições, ou seja, são instáveis em relação às alterações de temperatura, pH e forças de cisalhamento; além de possuírem alta tendência a retrogradar e à sinérese. Assim, surgiu a necessidade por novas fontes de amidos, os chamados não convencionais, para atender aos consumidores e às indústrias. Desenvolveram-se métodos de modificar os amidos para torná-los mais viáveis e com propriedades específicas, tais como solubilidade, textura, adesão e tolerância às temperaturas de aquecimento utilizadas em processos industriais. (MIYAZAKI et al., 2006; SINGH; KAUR; MCCARTHY, 2007). Essas modificações provocam a ruptura

parcial ou total das cadeias de amilose e amilopectina do amido, enfraquecendo-os e assim aumentando seu poder de inchamento e retenção de água. Isso resulta num aumento da viscosidade da solução final com concentrações mais altas de amido disperso. As modificações podem ser químicas, físicas ou biológicas; as modificações físicas envolvem o uso de calor e umidade, e os métodos modificações químicas introduzem grupos funcionais na molécula de amido usando reações de derivatização ou envolvem reações de degradação (ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES, 2015).

2.4 TÉCNICAS DE ENCAPSULAÇÃO

A encapsulação de compostos bioativos tem despertado interesse na área de tecnologia de alimentos devido a sua variedade de possibilidades de aplicações. Essa técnica é definida como um processo para reter uma substância (agente ativo) dentro de outra substância (material transportador) formando partículas ou cápsulas em escala micrométrica ou nanométrica. A substância encapsulada também é conhecida como núcleo, preenchimento ou fase interna, enquanto os materiais transportadores são designados como material de parede, revestimento, membrana, cápsula, casca ou matriz (ĐORĐEVIĆ et al., 2014; NEDOVIC et al., 2011).

A encapsulação pode ser usada para assegurar que os compostos bioativos permaneçam intactos e ativos, protegendo-os da luz, cisalhamento, oxigênio, umidade, calor ou outras condições extremas; previne reações indesejadas e a sua degradação, aumentando assim a sua estabilidade e mantendo a sua viabilidade (DEVI et al., 2017).

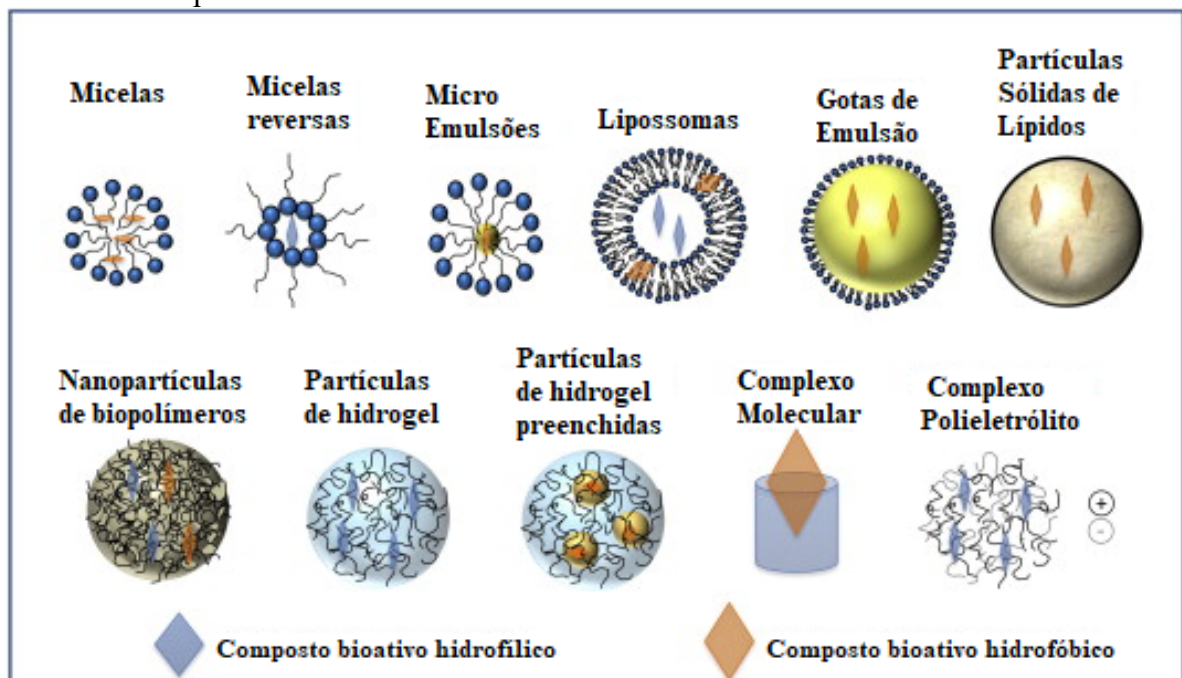
A técnica de encapsulação permite ainda a liberação controlada do composto bioativo por períodos prolongados e em condições específicas, auxilia o mascaramento de sabores indesejáveis, reduz a perda por evaporação, aumenta a barreira de reatividade de compostos bioativos e melhora a estabilidade física e biológicas desses compostos. Esse método vem sendo amplamente empregado na indústria de alimentos para encapsular aromas, sabores, acidulantes, nutrientes, enzimas, conservantes antioxidantes e pigmentos (KRINGEL, 2019; SILVA, 2018).

Métodos de microencapsulação e nanoencapsulação têm sido investigados podendo produzir micropartículas com tamanho de 1 a 1000 μm e nanopartículas com tamanhos menores que 1 μm . A diferente forma e distribuição de tamanho das partículas podem ter um

impacto importante em muitos aspectos dos alimentos incluindo características sensoriais como sabor, textura, aparência e funcionalidade do produto final. As características de encapsulação e liberação das partículas e a atividade biológica das partículas também são afetadas pelo tamanho das partículas. As propriedades funcionais características das nanopartículas são atribuídas à sua maior razão de área de superfície/volume comparadas às partículas de maior tamanho; o que as torna agentes adequados para as nanocápsulas contendo compostos bioativos para sua melhor distribuição e atividade biológica direcionada por meio de alimentos funcionais. As propriedades únicas dos nanomateriais os tornam agentes potenciais com amplas aplicações na indústria de alimentos e nos setores agrícolas e, portanto, uma série de produtos baseados em nanomateriais já estão disponíveis no mercado (KUMARI; YADAV; YADAV, 2020; RODRÍGUEZ et al., 2016; SILVA, 2018).

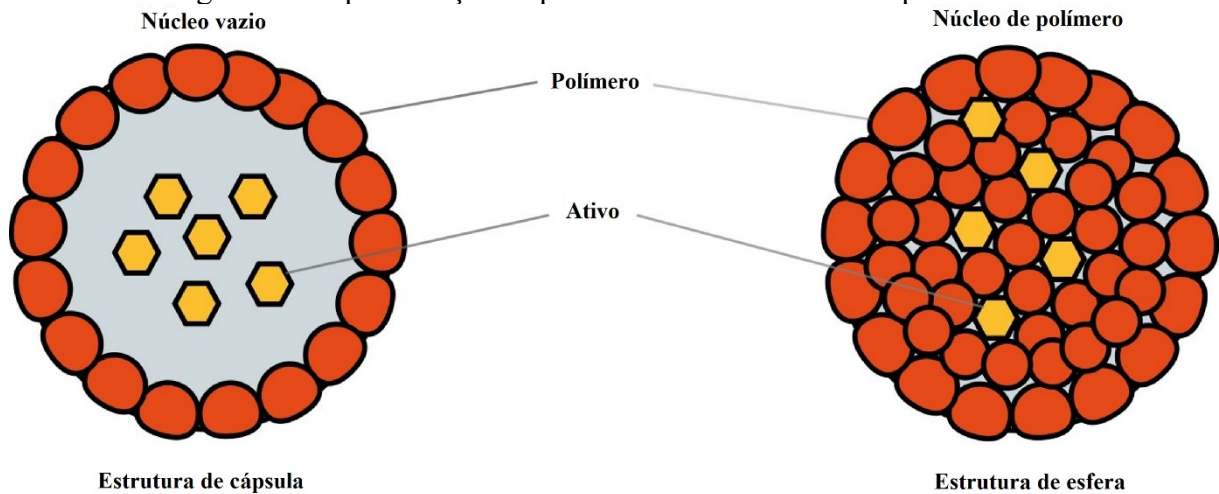
Independentemente do tamanho obtido, estas partículas podem receber denominações distintas, devido à morfologia e à estrutura interna (Figura 3). Podem ser divididas em dois grupos: cápsulas e esferas (Figura 4); no primeiro o núcleo é nitidamente distinto e circundado por um filme (camada de polímero) de espessura variável, no segundo, o núcleo é uniformemente disperso em uma matriz (RODRÍGUEZ et al., 2016; SILVA, 2018).

Figura 3 – Exemplos de sistemas de entrega coloidal que podem ser usados para encapsular, proteger e entregar ingredientes alimentares funcionais com a localização mais provável do composto bioativo com base em sua hidrofiliicidade ou hidrofobicidade.



Fonte: Adaptado de Joye, Davidov-Pardo e McClements, (2014)

Figura 4 – Representação esquemática de formas de encapsulamento.



Fonte: Adaptado de Rivas et al. (2017)

No processo de encapsulamento de ativos e produção de micro e/ou nanopartículas, primeiramente é preciso conhecer o tipo de sistema mais apropriado para o composto ativo. Desta forma, a seleção do material de parede para o preparo do sistema encapsulado e a técnica utilizada para a encapsulação são importantes de serem avaliadas (KRINGEL, 2019).

Diversos métodos de encapsulação são descritos na literatura, geralmente divididos em métodos mecânicos, físico-químicos e químicos. Os métodos físicos e físico-químicos normalmente requerem a formação de uma solução polimérica inicial que contém a espécie ativa, com posterior remoção do solvente para a formação da partícula. A retirada do solvente pode ser realizada por inversão de fase e precipitação das partículas dopadas com o agente ativo ou por dispersão de solução em meio heterogêneo e evaporação a quente do solvente. Os métodos químicos normalmente realizam a produção de partículas por meio de reação em meio disperso, com eliminação eventual do solvente e resíduos de reação por meio de evaporação (SILVA, 2018).

A escolha da técnica para encapsular o bioativo irá depender de vários fatores, como: tamanho de partícula requerido, propriedades físicas e químicas do núcleo e da parede, aplicação do produto final, mecanismos desejados de liberação, escala de produção e custo (SPADA, 2011). Assim, a escolha da técnica de encapsulação é de grande importância para controlar a cinética e termodinâmica do processo. Alguns dos procedimentos de encapsulação mais utilizados são a coacervação, a emulsão seguida da evaporação, a secagem por aspensão,

o processo dispersão líquido-líquido e o processo de precipitação antissolvente, detalhado a seguir por fazer parte desse estudo (MARINI, 2014).

2.4.1 Precipitação antissolvente

A técnica de precipitação antissolvente também conhecida como nanoprecipitação, nanoprecipitação antissolvente e método por deslocamento do solvente é um método de preparação de nanopartículas poliméricas desenvolvido por Fessi et al. (1989). Esse método é rápido, econômico e reprodutível, podendo ser realizado em temperatura ambiente e à pressão atmosférica (SIEDLER, 2015; THORAT; DALVI, 2012).

Nesse método é necessária a preparação das fases de solvente e antissolvente (não-solvente), que é seguida pela adição de uma fase à outra sob agitação magnética moderada. Para que ocorra tal processo é preciso que o solvente e o não solvente sejam no mínimo parcialmente miscíveis. Ao adicionar o antissolvente na solução com o polímero dissolvido (ou vice-versa) ocorre a precipitação do polímero em quatro etapas: supersaturação, nucleação, crescimento por condensação e crescimento por coagulação que leva à formação de nanopartículas de polímero ou agregados. O antissolvente pode ser adicionado de uma só vez, em pequenas porções, gota a gota ou por taxa de adição controlada e com ou sem um agente tensoativo (surfactante ou estabilizante) na fase aquosa. Após a precipitação antissolvente o solvente pode ser evaporado da solução resultante (FARRAG et al., 2018; PEREIRA, 2018; RIVAS et al., 2017).

Os solventes mais utilizados no método de nanoprecipitação são o etanol, o hexano, o cloreto de metileno e o dioxano. O principal antissolvente é a água, contudo excipientes hidrofílicos também podem ser utilizados para essa função (RIVAS et al., 2017).

A morfologia e o tamanho das partículas obtidos por precipitação antissolvente podem ser influenciados por parâmetros tecnológicos como a natureza, a massa molar e a concentração dos polímeros, a natureza e a quantidade dos solventes utilizados, a temperatura da fase aquosa e a velocidade de agitação do meio, além da viabilidade de obtenção de nanoesferas e nanocápsulas. Para realizar a nanoencapsulação de compostos bioativos o princípio ativo deve se encontrar dissolvido ou disperso na fase orgânica, ou previamente dissolvido em um óleo (PEREIRA, 2018).

2.4.1.1 *Precipitação antissolvente com amido*

Como citado anteriormente, a escolha do material de parede é um fator importante para a execução da encapsulação. O material escolhido deve ser reconhecido como GRAS (geralmente reconhecidos como seguros), por isso os sistemas baseados em matrizes de biopolímeros como o amido têm ganhado interesse por serem materiais seguros para encapsulação de compostos bioativos. Os grânulos de amido na faixa nanométrica mostraram propriedades funcionais únicas. Esses materiais aumentam a biodisponibilidade e solubilidade em água de moléculas bioativas e as protegem em sua passagem pelo sistema digestivo, o que os transforma em material de parede ideais para a encapsulação de diversas substâncias (KRINGEL, 2019; KUMARI; YADAV; YADAV, 2020; MONTERROZA, 2018).

Diversos trabalhos na literatura têm utilizado precipitação antissolvente para produzir nanopartículas com compostos bioativos a partir de amidos de diferentes fontes. Qin et al. (2016) usaram esse método para estudar a influência do teor de amilose e do tipo de amido em nanopartículas de amido, obtendo diâmetros médios de 30 a 75 nm e estruturas cristalinas tipo V. Os autores concluíram que a cristalinidade relativa e o conteúdo de amilose têm uma alta correlação. Chacon et al. (2021) produziram nanopartículas de amido de batata por precipitação antissolvente, obtendo nanopartículas com tamanhos de partícula entre 50 e 150 nm e soluções de nanopartículas mais estáveis que soluções de amido de batata nativo em temperatura ambiente. Qiu et al. (2016) prepararam nanopartículas de amido de tamanho controlado com base em cadeias lineares curtas de amido de milho ceroso desramificado. Todas as nanopartículas exibiram uma estrutura cristalina típica do tipo V e tinham uma alta cristalinidade relativa (43,2–49,5 %). Em comparação com o amido de milho ceroso nativo, a temperatura de fusão das nanopartículas era mais alta e a faixa de temperatura era mais ampla.

Farrag et al. (2018) produziram nanopartículas de amidos de ervilha, milho e batata carregadas com quercetina usando a técnica de nanoprecipitação. Os autores concluíram que a origem do amido afeta a porcentagem de carga de quercetina, a cinética de liberação e a atividade antioxidante das nanopartículas produzidas. Em outra pesquisa, Acevedo-Guevara et al. (2018) desenvolveram nanopartículas de amido de banana nativas e modificadas como veículos para a curcumina. Em ambos os nanossistemas obtiveram-se tamanhos menores que 250 nm e eficiência de encapsulação acima de 80%, com nanopartículas de amido de banana

modificada tendo a capacidade de encapsular mais moléculas de curcumina. Wang et al. (2018) estudaram a liberação *in vitro* de nanoesferas de amido de milho carregadas com extratos de Ginkgo biloba. As nanoesferas apresentaram retenção de 0,560-1,045 mg/mg de extratos de Ginkgo biloba e tamanho de partícula de 255 a 396 nm. Os extratos nanoencapsulados apresentaram liberação sustentada melhor do que os extratos livres.

2.4.1.1.1 Nanopartículas de amido e antocianinas por precipitação antissolvente

Nanopartículas de amidos de diferentes origens produzidos por precipitação antissolvente vêm sendo utilizados para nanoencapsular antocianinas. Xu et al. (2019) utilizaram nanopartículas de amido de batata para encapsular antocianinas extraídas de duas variedades de maçãs Xinjing No.4 e Red Laiyang, ambas com polpa vermelha. As nanopartículas de amido com antocianinas de maçãs Xinjing No.4, apresentaram melhor estabilidade e atividade antioxidante e obtiveram taxa de liberação mais lenta em condições gástricas e intestinais simuladas. Contudo, os autores não caracterizaram a estrutura cristalina e propriedades das nanopartículas.

Escobar-Puentes et al. (2020) empregaram nanopartículas de amido de milho succinilado como encapsulante de antocianinas de Gondo Mexicano (*Ardisia compressa*), com o objetivo de estudar o efeito do conteúdo de amilose/amilopectina e da succinilação do amido. Obtiveram nanopartículas com estrutura cristalina tipo V, com baixa ou nula cristalinidade. Os autores concluíram que a estrutura ramificada da amilopectina e um baixo grau de substituição favoreceu o encapsulamento das antocianinas e resultou em menores tamanhos de partícula.

Tong et al. (2020) produziram nanopartículas de amilopectina de batata para entregar antocianinas de arônia (*Aronia melanocarpa*). Obtendo nanopartículas com estrutura cristalina tipo V com tamanho de 100 nm. Os complexos antocianina-nanopartículas mostraram bom desempenho durante a digestão do trato gastrointestinal simulada *in vitro*, onde as taxas de retenção de antocianina e os valores de capacidade antioxidante aumentaram de 9,12% para 26,17% e de 32,69% para 57,54%, respectivamente.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

Os frutos do jambolão (*Syzygium cumini*) foram colhidos em janeiro de 2019, no Campus da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil. O amido de mandioca (AM) e o amido de batata (AB) foram adquiridos em mercado local da cidade de Florianópolis (Santa Catarina, Brasil) das indústrias Juréia e Shambala Naturais, respectivamente. Água destilada, água deionizada, etanol ($\geq 99,5\%$, Êxodo Científica, Brasil) e ácido clorídrico (37% em peso, Neon, Brasil) foram usados como solventes.

3.2 EXTRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE ANTOCIANINAS

Dentre os frutos maduros coletados, foram selecionados os frutos fisicamente íntegros, sem danos físicos. Após, os frutos de jambolão foram lavados com água destilada e secos por exposição ao ar atmosférico (25 °C) por 4 h. A casca e a polpa foram separadas manualmente da semente e congeladas a -18 °C, seguida de liofilização (Liotop L 101) e moagem em laminador de aço inoxidável (Moinho Multiuso Tecnal TE-631/2, São Paulo, Brasil). O jambolão liofilizado (polpa e casca) foi armazenado a 4 °C em sacos de polietileno, até a extração das ACNs (MERZ et al., 2020). O conteúdo final de água do jambolão liofilizado era de $17,40 \pm 0,85\%$ (base úmida).

A extração da antocianina do jambolão liofilizado foi realizada em lotes de acordo com o método descrito por Merz et al. (2020), com modificações. O pó de jambolão liofilizado (0,28 g) foi adicionado a 60 mL de uma solução de etanol acidificado (100:1 v/v, H₂O:HCl 37% em peso) e mantido sob agitação contínua (100 rpm) em um agitador modelo TE-424, (Tecnal, São Paulo, Brasil) a 35 °C por 80 min, na ausência de luz. O extrato obtido foi filtrado e utilizado imediatamente.

As medições do teor de antocianinas total (T_{ACNs}), no extrato de jambolão, foram determinadas pelo método diferencial de pH, conforme descrito por Giusti e Wrolstad (2001), usando um espectrofotômetro Hitachi U-2900 UV-vis. Aliquotas (0,5 mL) foram diluídas em 4,5 mL de tampão cloreto de potássio 0,025 M (pH = 1) e em 4,5 mL de tampão de acetato de sódio 0,4 M (pH = 4,5), em tubos de ensaio separados. A absorbância dos extratos foi

medida a 522 ($A_{522\text{ nm}}$) e 699 ($A_{699\text{ nm}}$) nm. O T_{ACNs} foi expresso em mg/L, de acordo com a equação (1):

$$T_{\text{ACNs}} = \frac{A \cdot M\omega \cdot \text{DF} \cdot 1000}{\epsilon \cdot l} \quad (1)$$

onde $A = [(A_{522\text{nm}} - A_{699\text{nm}})_{\text{pH} = 1,0} - (A_{522\text{nm}} - A_{699\text{nm}})_{\text{pH} = 4,5}]$, $M\omega$ é o peso molecular de cianidina-3-glucosídeo (449,2 g/mol), DF (10) é o fator de diluição, ϵ é o absorvidade molar da cianidina-3-glicosídeo (26.900 L/cm.mol) e l é o comprimento do caminho óptico (1 cm). Solução de etanol acidificado (100:1 v/v, H₂O:HCl 37% em peso) foi usada como um branco.

3.3 RETENÇÃO DE ANTOCIANINAS EM AMIDOS DURANTE A PRECIPITAÇÃO ANTISOLVENTE

Os amidos modificados foram preparados pelo método de precipitação antissolvente proposto por Ahmad et al. (2019) e Chacon et al. (2019). Amido de mandioca modificado (AMM) e amido de batata modificado (ABM) foram preparados separadamente em etanol acidificado (100: 1 v/v, etanol:HCl 37% em peso) ou extrato de ACNs como antissolvente. Grânulos de amido (5 ou 10% m/v) foram dispersos em água destilada e depois aquecidos a 90 °C por 30 min, sob agitação constante (290 rpm). Na sequência, as soluções de amido foram resfriadas a 25 °C, sob agitação constante. Extrato de antocianinas ou etanol acidificado foram gotejados com o auxílio de uma bureta na solução de amido gelatinizado, na proporção de 1:1 (% v/v). As soluções resultantes foram agitadas (290 rpm) a 25 °C por 12 h, na ausência de luz; após esse período de agitação, as soluções de amido foram centrifugadas a 3.600 rpm por 15 min, os sobrenadantes foram removidos e as nanopartículas foram ainda centrifugadas duas vezes usando solução 80/20 de etanol/água, respectivamente e finalmente lavadas com etanol absoluto para remover a água. Os amidos modificados foram secos a 60 °C durante 10 min usando uma estufa de secagem com circulação de ar forçada para remoção do etanol. Na sequência, os amidos modificados foram secos por liofilização, finamente macerados e armazenados em dessecadores com sílica gel a 25 °C, na ausência de luz. Por fim, foram obtidos amidos modificados à base de amidos de mandioca (AMM-ACN) e de batata (ABM-ACN) aprisionando ACNs. Amidos nativos (AM e AB), bem como AMM e ABM obtidos após gotejamento da solução de etanol acidificado foram utilizados como controle.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS MODIFICADOS

3.4.1 Eficiência de Retenção

As antocianinas foram removidas dos amidos modificados em uma etapa. Amostras de 0,25 g foram dissolvidas em 25 mL de água destilada acidificada (100: 1 v/v, água: HCl, pH = 1), as suspensões resultantes foram agitadas a 30 rpm durante 30 min. O T_{ACNs} das suspensões foi calculado usando o mesmo método e configuração descritos na Seção 3.2. A eficiência de retenção (ER,%) de ACNs em amidos modificados foi calculada usando a equação (2):

$$ER = \frac{T_{ACNs_{ms}}}{T_{ACNs_{extrato}}} * 100 \quad (2)$$

em que $T_{ACNs_{ms}}$ e $T_{ACNs_{extrato}}$ (mg/L) são a quantidade de ACNs desorvidas do amido modificado e a quantidade de ACNs inicial no extrato gotejado na solução de amido gelatinizado, respectivamente.

3.4.2 Distribuição de Tamanho de Partícula e Potencial Zeta

As medições de espalhamento dinâmico de luz (do inglês *Dynamic Light Scattering*, ou DLS) foram realizadas em dispersões de amostra (0,03% m/v) contendo os pós (AMM, ABM, AMM-ACN e ABM-ACN) e usando água Mili-Q ultrapura como solvente. As dispersões foram sonicadas por 30 min a 40 KHz em banho de ultrassom (Ultracleaner 1650, Unique, Brasil) e as medidas DLS foram realizadas usando o equipamento Zetasizer Nano ZS (Malvern, Inglaterra) (AHMAD et al., 2019). As DLS de dispersões contendo amidos nativos (0,5% m/v) em água Mili-Q ultrapura foram analisadas simultaneamente pelo método de sedimentação centrífuga, usando um LUMiSizer (LUM GmbH, Alemanha). Antes das análises, as dispersões foram sonicadas a 40 KHz por 30 min no mesmo banho de ultrassom (AHMAD et al., 2019).

Para medições de carga superficial, as amostras foram diluídas em água deionizada (0,03%, m/v), sonicadas a 40 KHz por 30min em banho ultrassom (Ultracleaner 1650, Unique, Brasil), e o potencial zeta (PZ) foi medido usando o equipamento Zetasizer Nano ZS (Malvern, Inglaterra) (AHMAD et al., 2019).

3.4.3 Difração de Raio-X e Microscopia de luz polarizada

Os pós foram analisados usando um difratômetro de raio-X (Rigaku MiniFlex 600 DRX, Japão) equipado com radiação Cu-K α ($\lambda = 0,154056$ nm) nas faixas 2θ entre 3° e 60° com velocidade de varredura de $10^\circ/\text{min}$. O espaçamento interplanar d (nm) foi calculado a partir do ângulo de difração na intensidade máxima dos picos/halos encontrados nos difratogramas de raios-X e usando a lei de Bragg (equação (3)).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3)$$

onde n é a ordem de reflexão ($n = 1$), λ é o comprimento de onda da radiação CuK α e θ é o ângulo de reflexão.

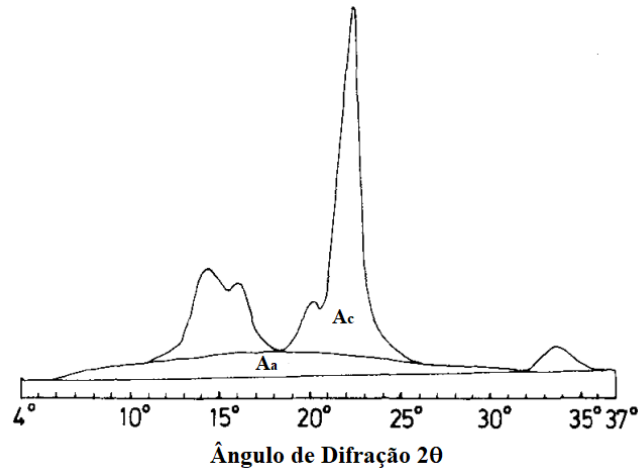
A cristalinidade relativa (CR, %) foi calculada usando a Eq. (4) de acordo com Nara e Komiya (1983).

$$CR = \left(\frac{A_c}{A_c + A_a} \right) * 100 \quad (4)$$

onde A_c e A_a são as regiões cristalinas e amorfas nos difratogramas de DRX, respectivamente.

As áreas empregadas para o cálculo das cristalinidades relativas foram selecionadas com software dedicado (OriginPro, versão 8.5, OriginLab, US), conforme o modelo apresentado na Figura 5. A área A_c dos picos está relacionada à porção cristalina do grânulo, e a área A_a da base compreende a porção amorfa.

Figura 5 – Modelo de difratograma para cálculo da cristalinidade relativa; Ac e Aa indicam as porções cristalinas e amorfas no difratograma de raio-X, respectivamente.



Fonte: Adaptado de Nara e Komiya (1983)

Microscopia de luz polarizada foi usada para analisar a cristalinidade da amostra conforme proposto por Yu et al. (2015). As amostras foram dispersas em água destilada, colocadas em lâmina e, a seguir, cobertas com glicerina e uma lamínula. As amostras foram observadas e fotografadas em microscópio de luz polarizada (ML-9400, Meiji, Japão) com aumento de 10x e 20x, equipado com câmera com tubo trinocular acoplado a câmera USB (1,2 megapixel). As fotos foram tiradas em locais de amostra aleatórios usando o software gratuito AMCAP (AMCAP Direct Show Video Capture Sample v.8.12, © Microsoft Corp.).

3.4.4 Espectroscopia no Infra-Vermelho por Transformada de Fourier

Os espectros de FTIR dos pós foram obtidos usando um espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, Cary 600, Agilent, EUA) na região do infravermelho entre 4000 e 400 cm^{-1} usando resolução de 4 cm^{-1} com 32 varreduras e pelotas de KBr (CAPELLO et al., 2019).

3.4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial

As transições térmicas de dispersões de amostras em água destilada (30% p/p) foram analisadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) (PerkinElmer Jade®, EUA). Dispersões (8 mg) foram colocadas em recipientes de alumínio hermeticamente selados e

aquecidos de 20 °C a 90 °C a uma taxa de 10 °C/min, sob uma taxa de fluxo de N₂ de 45 mL/min (QIN et al., 2016). A entalpia de gelatinização (ΔH , expressa em Joules por grama de amido seco), bem como as temperaturas de início (T_i), pico (T_p) e conclusão (T_c) foram determinadas usando o software Pyris Data Analysis®.

3.4.6 Umidade e Atividade de Água

O teor de umidade (TU) das amostras foi determinado por secagem em estufa a 105 °C por 24 h. Os resultados de TU foram expressos como g de água/100 g de material úmido (MERZ et al., 2020).

As determinações da atividade de água (a_w) das amostras foram realizadas a 25 °C usando um medidor de atividade de água (Aqualab Model Series 3, Decagon Devices Inc., Pullman, WA, EUA) (CHACON et al., 2019).

3.4.7 Cor

As cores das amostras foram determinadas usando uma câmera digital de alta resolução (Nikon AF-SDX Nikkor 18-55mm1: 3,5–5,6G VR II, 0,28m/0,92 ft. Ø 52) configurada no modo automático, sem zoom (55 x) e sem flash. As fotos foram tiradas após o posicionamento da amostra dentro de uma câmara com iluminação homogênea de uma fonte de lâmpada fluorescente difusa e usando uma placa branca padrão como fundo. As fotos foram analisadas com o auxílio do software ImageJ v 1.52a® em conjunto com o plugin Color Space Converter (MERZ et al., 2020).

As determinações da cor foram baseadas em coordenadas CIELab, onde L^* representa (luminosidade, 0 a 100), a^* representa o vermelho (+) ao verde (-) e b^* representa o amarelo (+) ao azul (-) (CÁRDENAS-PÉREZ et al., 2017). A diferença de cor (ΔE^*) foi calculada pela Eq. (5):

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (5)$$

onde $\Delta L^* = L^*_{padr\tilde{a}o} - L^*_{amostra}$; $\Delta a^* = a^*_{padr\tilde{a}o} - a^*_{amostra}$; $\Delta b^* = b^*_{padr\tilde{a}o} - b^*_{amostra}$.

A cor AMM-ACN e ABM-ACN em resposta às mudanças de pH (pH 1 a 12, com tampões de pH) também foi determinada sob o método e configuração discutidos acima.

3.4.8 Estudo de Dessorção

Etanol ($\geq 99,5\%$), etanol acidificado (100:1 v/v, etanol:HCl, pH = 1), água destilada (pH = 6,8) e água destilada acidificada com HCl (100:1 v/v, água:HCl, pH = 1) foram usados como soluções de dessorção para o AMM-ACN e ABM-ACN. Aproximadamente 0,25 g de cada amostra foram adicionados a 25 mL das soluções de dessorção. Os experimentos de dessorção foram realizados em 20 °C sob agitação constante (30 rpm), na ausência de luz. O T_{ACNs} foi calculado em 30 min, sob o método e configuração descritos na Seção 3.2.

3.4.9 Análise Estatística

A análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey de comparações múltiplas foram realizados com nível de significância de 5% usando o software SAS University Edition (versão 6.0.16, SAS®). Todas as caracterizações físico-químicas foram feitas pelo menos em triplicata.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 EFICIÊNCIA DE RETENÇÃO (ER)

Os valores de ER não foram influenciados pela fonte de amido, mandioca ou batata, mas foram impactados pela concentração de amido (5 ou 10% m/v) (Tabela 2). Os amidos de mandioca e batata modificados preparados com 5% m/v apresentaram valores de ER oscilando entre 9,89 e 12,37%. Esses valores diminuíram para aproximadamente 2,78 e 4,33%, respectivamente, quando a concentração de amido aumentou para 10% m/v. Esses resultados sugerem que a eficiência de aprisionamento das ACNs pelos amidos modificados aumentou com a redução da massa de cada amido. Os valores de ER podem ser expressos como capacidade de retenção (μg de ACN/mg de pó). A capacidade média de captura de AMM-ACN e ABM-ACN (5% m/v) foi de 0,33 μg de ACN/mg em pó. Esse valor é inferior ao informado por Xu et al. (2019), que obtiveram capacidade de aprisionamento entre 46 e 82 μg de ACN/mg de pó, utilizando amido de milho modificado. No entanto, no trabalho de Xu e colaboradores a razão ACNs/massa de amido utilizada durante o método de precipitação foi de 0,1/1 (mg/mg). Em contraste, no presente trabalho foram usadas relações de massa de ACNs/amido mais baixas ($\leq 5 \times 10^{-4}/1$, mg/mg), indicando que mais amido foi usado para capturar ACNs. Em outra pesquisa, Ma et al. (2020) usaram o método de precipitação antissolvente para aprisionar as ACNs com gelatina/quitosana. Os autores informaram valores de ER variando entre 28 e 72%, sendo que o ER foi influenciado negativamente com o aumento da relação gelatina/quitosana.

Tabela 2 – Eficiência de retenção de antocianinas nas amostras de AMM-ACN (amido de mandioca modificado com antocianinas) e ABM-ACN (amido de batata modificado com antocianinas)

Amostra	ER
5% AMM-ACN	12,37 \pm 0,87 ^A
10% AMM-ACN	4,33 \pm 1,75 ^B
5% ABM-ACN	9,89 \pm 1,75 ^A
10% ABM-ACN	2,78 \pm 0,44 ^B

Fonte: Autora (2020). Todos os valores foram expressos como média \pm desvio padrão ($n \geq 3$). Médias acompanhadas de letras maiúsculas diferentes são significativamente diferentes ($p < 0,05$).

4.2 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA E POTENCIAL ZETA

Os amidos nativos de mandioca (AM) e batata (AB) tiveram distribuição monomodal com tamanho de partícula entre 2 e 30 μm , e entre 6 e 50 μm , respectivamente, sendo comparáveis aos tamanhos de partícula informados por Valencia, Djabourov e Sobral (2016) para AM e por Chacon et al. (2019) para AB (Figura 6). Após a precipitação antissolvente, os amidos modificados (AMM, ABM, AMM-ACN e ABM-ACN) apresentaram distribuições bimodais com tamanho de partícula entre 30 e 100 nm, e entre 200 e 900 nm (Figura 7). Não houve efeito do tipo e da concentração de amido (5 ou 10% m/v) na distribuição do tamanho de partícula dos amidos modificados ($p > 0,05$).

Figura 6 – Distribuição do tamanho de partícula das amostras de AM (amido de mandioca) e AB (amido de batata).

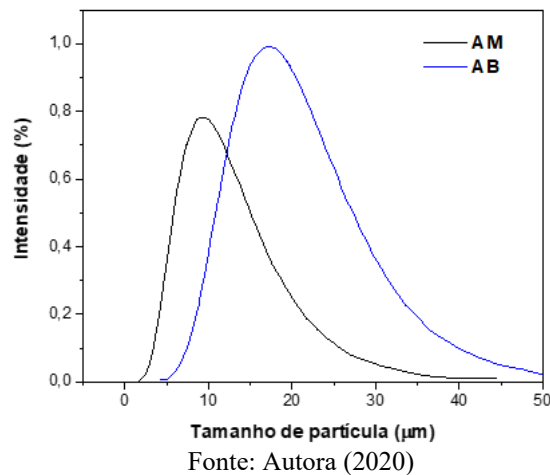
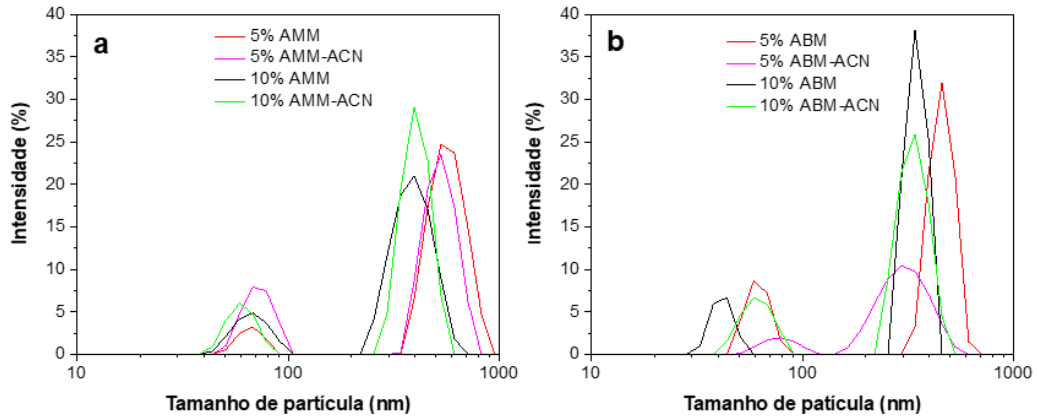


Figura 7– Distribuição de tamanho de partícula (a) AMM (amido de mandioca modificado) e AMM-ACN (amido de mandioca modificado com antocianinas), (b) ABM (amido de batata modificado) e ABM-ACN (amido de batata modificado com antocianinas).



Fonte: Autora (2020)

Na literatura, amidos modificados com diâmetro de partícula inferior a 900 nm foram classificados como nanopartículas de amido, esses materiais foram produzidos por precipitação antissolvente usando amidos de castanha d'água, caule de lótus e castanha da Índia (AHMAD et al., 2017, 2019, 2020). No presente trabalho, a distribuição granulométrica dos amidos modificados é comparável àquelas informadas na literatura para nanopartículas de amido. Além disso, os resultados do tamanho de partícula sugerem que a presença de ACNs no extrato etanólico não alterou a redução do tamanho de partícula durante a precipitação dos grânulos de amido ($p > 0,05$).

A estabilidade das dispersões de amido pode ser avaliada por meio de análises de PZ. Os amidos modificados contendo ACNs apresentaram valores de PZ oscilando entre -26,80 e -16,95 mV, esses valores foram comparáveis aos valores de PZ observados em amidos nativos e modificados usados como controles (Tabela 3). Com base nos valores de PZ, as dispersões de amidos modificados contendo ACNs em água deionizada podem ser classificadas como moderadamente estáveis. Os valores de PZ obtidos neste trabalho são comparáveis aos valores de PZ informados por Ahmad et al. (2019) em partículas de amido modificado isoladas de castanha da Índia, castanha d'água e amido de caule de lótus, contendo catequina.

Tabela 3 – Potencial Zeta (PZ) das amostras de AM (amido de mandioca), AB (amido de batata), AMM (amido de mandioca modificado), ABM (amido de batata modificado), AMM-ACN (amido de mandioca modificado com antocianinas) e ABM-ACN (amido de batata modificado com antocianinas)

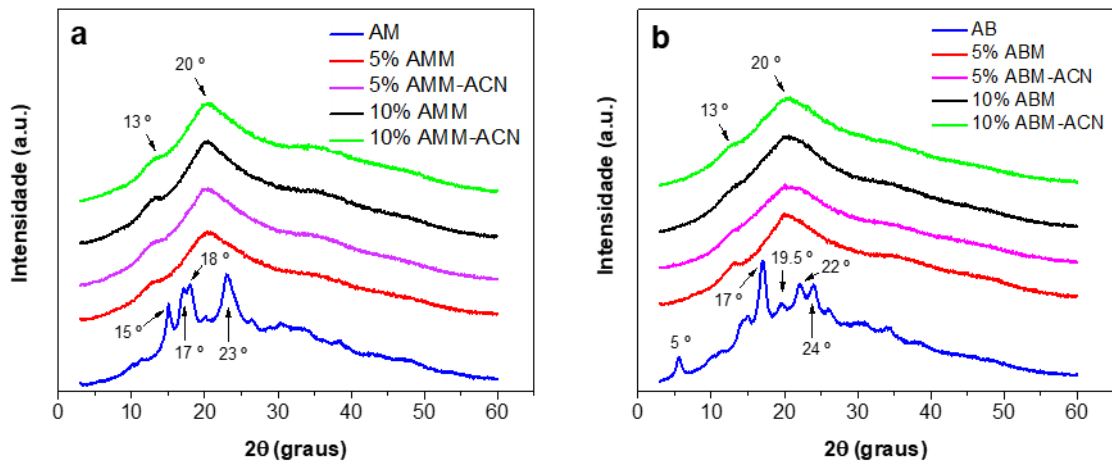
Amostra	PZ (mV)
AM	-38.5 ± 12.38 ^B
AB	-19.8 ± 11.72 ^{AB}
5% AMM	-17.8 ± 2.39 ^{AB}
5% AMM-ACN	-24.3 ± 3.32 ^{AB}
5% ABM	-24.8 ± 0.11 ^{AB}
5% ABM-ACN	-22.95 ± 1.80 ^A
10% AMM	-11.55 ± 5.61 ^A
10% AMM-ACN	-16.95 ± 5.34 ^A
10% ABM	-22.85 ± 0.90 ^{AB}
10% ABM-ACN	-26.80 ± 0.96 ^{AB}

Fonte: Autora (2020). Todos os valores foram expressos como média ± desvio padrão (n ≥ 3). Médias acompanhadas de letras maiúsculas diferentes são significativamente diferentes (p < 0,05).

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA

Os amidos de mandioca e de batata exibiram padrões de difração de cristais do tipo A e do tipo B, respectivamente (Figura 8), com picos de difração em ângulos de $2\theta \approx 15^\circ$ ($d = 0,59$ nm), 17° ($d = 0,52$ nm), 18° ($d = 0,49$ nm) e 23° ($d = 0,39$ nm) em AM; e a $2\theta \approx 5^\circ$ ($d = 1,76$ nm), 17° ($d = 0,52$ nm), 22° ($d = 0,40$ nm), e 24° ($d = 0,37$ nm) em AB (CHACON et al., 2019; VALENCIA; DJABOUROV; SOBRAL, 2016). Particularmente, AB mostrou um pico de difração a $2\theta \approx 19,5^\circ$ ($d = 0,45$ nm) associado com o complexo amilose-lipídio (VALENCIA et al., 2015b).

Figura 8 – Difratoformas de raio-X dos pós de (a) AM (amido de mandioca), AMM (amido de mandioca modificado) e AMM-ACN (amido de mandioca modificado com antocianinas), (b) AB (amido de batata), ABM (amido de batata modificado) e ABM-ACN (amido de batata modificado com antocianinas).



Fonte: Autora (2020)

Os amidos modificados obtidos após precipitações antissolvente mostraram uma estrutura cristalina do tipo V com um pequeno pico de difração a $2\theta \approx 13^\circ$ ($d = 0,68$ nm) e um halo a $2\theta \approx 20^\circ$ ($d = 0,44$ nm) (Figura 8). Esta estrutura cristalina é típica em amidos com baixa cristalinidade (AHMAD et al., 2020; CHACON et al., 2019; QIN et al., 2016). Comparando os valores de CR (Tabela 4), AM e AB apresentaram valores de CR de 20,9% e 14,2%, respectivamente. Após a precipitação antissolvente, a CR nos amidos modificados diminuiu, variando entre 1,0% e 2,5%. Resultados semelhantes foram informados por Ahmad et al. (2019; 2020) em amidos de castanha da Índia, castanha d'água e caule de lótus submetidos à precipitação com antissolvente.

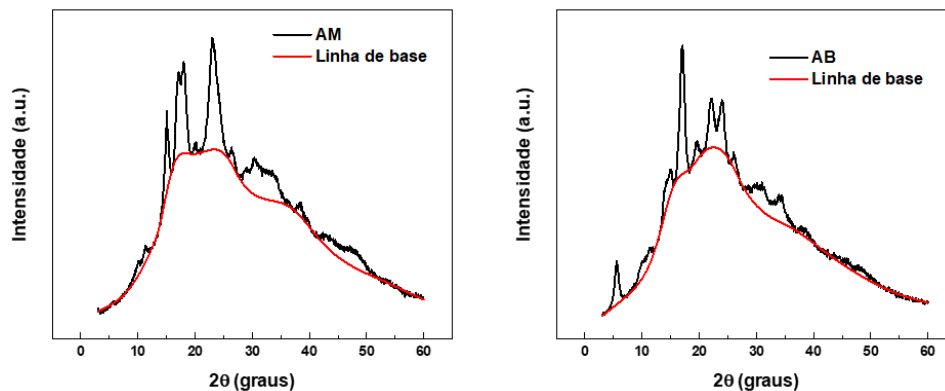
Tabela 4 – Cristalinidade relativa das amostras de AM (amido de mandioca), AB (amido de batata), AMM (amido de mandioca modificado), ABM (amido de batata modificado), AMM-ACN (amido de mandioca modificado com antocianinas) e ABM-ACN (amido de batata modificado com antocianinas)

Amostra	CR (%)
AM	20,91
AB	14,23
5% AMM	1,00
5% AMM-ACN	0,83
5% ABM	1,24
5% ABM-ACN	2,48
10% AMM	1,88
10% AMM-ACN	1,46
10% ABM	1,28
10% ABM-ACN	2,49

Fonte: Autora (2020).

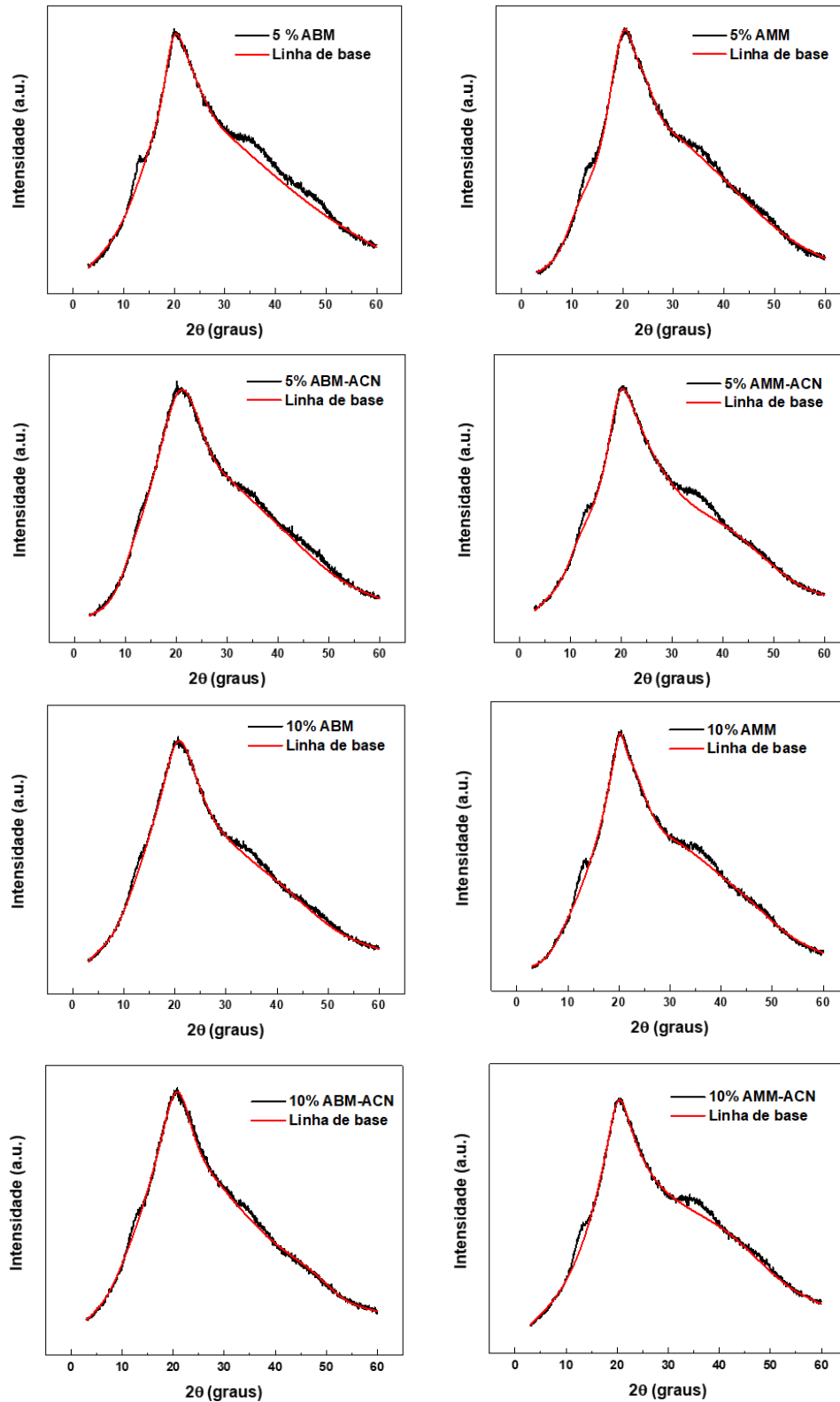
Os difratogramas de DRX com suas respectivas linhas de base indicando as áreas selecionadas como amorfas estão apresentadas nas figuras 9 e 10.

Figura 9 – Difratogramas de DRX indicando as linhas de base correspondentes às áreas amorfas do AM (amido de mandioca) e do AB (amido de batata).



Fonte: Autora (2020)

Figura 10 – Difratomogramas de DRX indicando as linhas de base correspondentes às áreas amorfas dos amidos AMM (amido de mandioca modificado), AMM-ACN (amido de mandioca modificado com antocianinas), ABM (amido de batata modificado) e ABM-ACN (amido de batata modificado com antocianinas).



Fonte: Autora (2020)

A modificação cristalina nos amidos foi confirmada pelos resultados de microscopia de luz polarizada. AM e AB mostraram que a cruz de malta está localizada no centro de cada grânulo, indicando a presença de estruturas cristalinas nos grânulos de amido (Figuras 11a e 11b) (YU et al., 2015). Esse fenômeno é conhecido como birrefringência. No entanto, quando se realiza a modificação do amido tem-se a perda quase total da cristalinidade (evidenciada pela análise de DRX) e conseqüentemente a perda da birrefringência e não é mais possível observar a cruz de malta nas fotomicrografias das dos amidos modificados, confirmando sua estrutura amorfa (GARCIA et al., 1996).

Figura 11 – Fotomicrografias sob luz polarizada (a) AM (amido de mandioca), (b) AB (amido de batata), (c) 5% AMM-ACN (5% amido de mandioca modificado com antocianinas), (d) 5% ABM (5% amido de batata modificado), (e) 5% ABM-ACN (5% amido de batata modificado com antocianinas), (f) 10% AMM (10% amido de mandioca modificado), (g) 10% AMM-ACN (10% amido de mandioca modificado com antocianinas), (h) 10% ABM (10% amido de batata modificado) e (i) 10% ABM-ACN (10% amido de batata modificado com antocianinas).



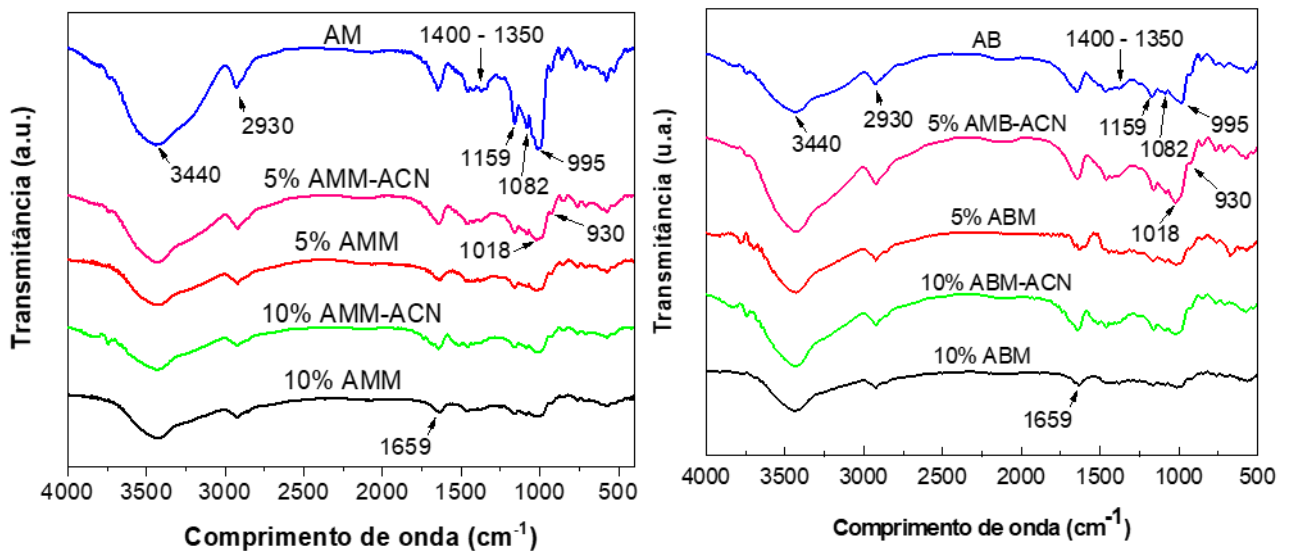
Fonte: Autora (2020)

Os difratogramas de raio-X e as imagens de luz polarizada sugerem claramente que os amidos modificados preparados foram transformados em estado não cristalinos e que porções maiores de material eram amorfas. Esse comportamento não foi modificado pela presença de ACNs no extrato etanólico, nem pelo tipo e pela concentração de amido.

4.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRA-VERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

As amostras mostraram picos centrados em 3440 cm^{-1} e 2930 cm^{-1} correspondendo à vibração de alongamento dos grupos $-\text{OH}$ e $-\text{CH}_2$, respectivamente (Figura 12) (AHMAD et al., 2020; MA et al., 2020). Além disso, o pico centrado em 1659 cm^{-1} corresponde à vibração de alongamento e flexão das ligações $-\text{OH}$ da água. A intensidade desse pico diminuiu após a precipitação do amido, sugerindo que menos moléculas de água hidrataram os amidos modificados (AHMAD et al., 2020). Os picos observados em 1159 , 1082 e $995/930\text{ cm}^{-1}$ estão relacionados às vibrações de alongamento ou flexão de $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}=\text{H}$, respectivamente (AHMAD et al., 2019).

Figura 12 – Espectros no FTIR dos pós de AM (amido de mandioca), AMM (amido de mandioca modificado), AMM-ACN (amido de mandioca modificado com antocianinas), (AB (amido de batata), ABM (amido de batata modificado) e ABM-ACN (amido de batata modificado com antocianinas).



Fonte: Autora (2020)

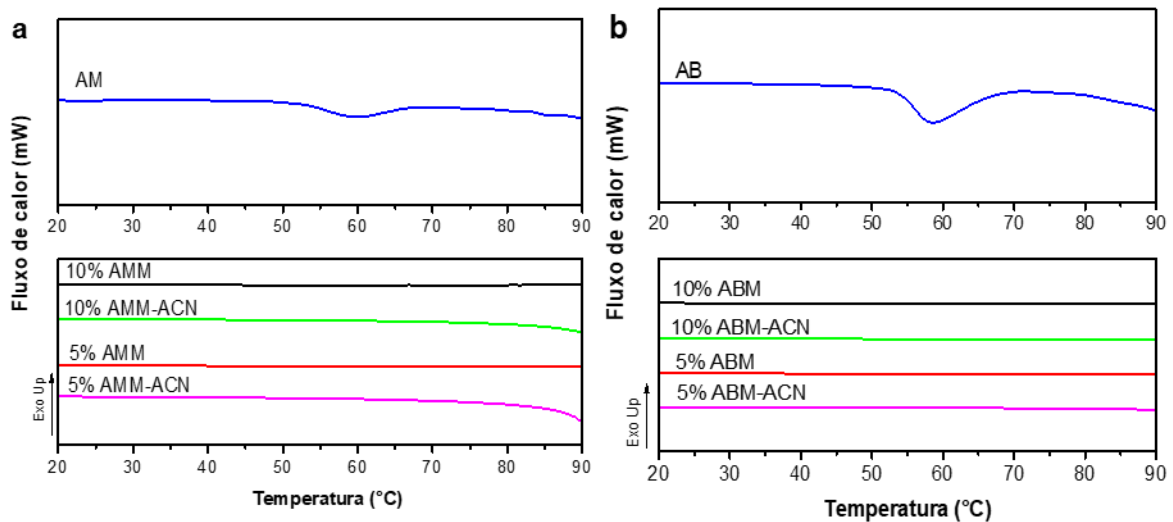
As antocianinas exibiram os picos característicos de polifenóis em 1622 e 1018 cm^{-1} , associados com o alongamento $\text{C}=\text{C}$ e as vibrações de deformação $\text{C}-\text{H}$ das espécies aromáticas, respectivamente (MA et al., 2020). Nesse trabalho, o pico em 1622 cm^{-1} foi sobreposto com o pico centrado em 1659 cm^{-1} do amido (Figura 12). Um pequeno pico centrado em 1018 cm^{-1} confirmou a presença de grupo aromático de antocianinas nos amidos

modificados. Finalmente, a sobreposição de picos entre 1400 e 1350 cm^{-1} pode ser correlacionada com as vibrações dos grupos $-\text{CH}_3$ das ACNs (MA et al., 2020).

4.5 PROPRIEDADES TÉRMICAS

A calorimetria exploratória diferencial de amidos nativos dispersos em água mostra que o AM tem uma transição de gelatinização com temperaturas de início (T_i) e pico (T_p) a 52 e 59 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente, e entalpia de transição (ΔH) de 4,93 J/g de amido seco (Figura 13a). Os mesmos parâmetros térmicos em AB foram: $T_i = 53$ $^{\circ}\text{C}$, $T_p = 58$ $^{\circ}\text{C}$ e $\Delta H = 22,33$ J/g de amido seco (Figura 13b). Um valor de ΔH mais alto em AB quando comparado com AM pode ser creditado à diferença no tamanho de partícula entre os amidos (ver Seção 4.2 e 4.3). Os resultados do DSC estão de acordo com os relatados por Valencia, Djabourov e Sobral (2016) e Fonseca-Florido et al. (2017) para AM e AB, respectivamente.

Figura 13 – Temogramas de DSC dos pós de AM (amido de mandioca), AMM (amido de mandioca modificado), AMM-ACN (amido de mandioca modificado com antocianinas), (AB (amido de batata), ABM (amido de batata modificado) e ABM-ACN (amido de batata modificado com antocianinas).



Fonte: Autora (2020)

Todos os amidos modificados (AMM, ABM, AMM-ACN e ABM-ACN) apresentaram curvas DSC relacionadas aos materiais amorfo, sem transição de gelatinização nesses amidos (Figura 13). Esses resultados estão em concordância com os difratogramas de

DRX discutidos na Seção 4.3, confirmando que os amidos modificados após a precipitação antissolvente não têm estrutura cristalina e que a interação entre ACNs e cadeias de amido não promoveu a reestruturação da cadeia de amilose/amilopectina. Além disso, os amidos modificados são adequados para serem aplicados em produtos alimentícios armazenados em baixas temperaturas, como sopas instantâneas e molhos, uma vez que esses amidos modificados não precisam ser gelatinizados em alta temperatura (KAUR et al., 2012; LUCIANO et al., 2018).

4.6 UMIDADE (TU) E ATIVIDADE DE ÁGUA (a_w)

Os amidos de mandioca e batata apresentaram valores de TU e a_w típicos de amidos nativos (Tabela 5). Diferentes valores de TU e a_w nos amidos nativos podem ser associados à estrutura cristalina desses materiais. De acordo com Lourdin et al. (2015), a estrutura do amido com cristalinidade A tem quatro moléculas de água por célula unitária, enquanto o amido com cristalinidade B tem 36 moléculas de água por célula unitária, indicando que a cristalinidade do amido B depende mais fortemente da hidratação. Dessa forma, o AB apresentou valores de TU e a_w maiores quando comparado ao AM.

Tabela 5 – Umidade e atividade de água das amostras de AM (amido de mandioca), AB (amido de batata), AMM (amido de mandioca modificado), ABM (amido de batata modificado), AMM-ACN (amido de mandioca modificado com antocianinas) e ABM-ACN (amido de batata modificado com antocianinas)

Amostra	TU (%)	a_w
AM	11,19 ± 0,02 ^B	0,58 ± 0,00 ^A
AB	15,37 ± 0,80 ^A	0,61 ± 0,00 ^A
5% AMM	5,83 ± 0,27 ^C	0,24 ± 0,03 ^{C,D}
5% AMM-ACN	6,36 ± 0,05 ^C	0,21 ± 0,07 ^{C,D}
5% ABM	6,67 ± 0,79 ^C	0,31 ± 0,02 ^{B,C}
5% ABM-ACN	5,42 ± 0,45 ^C	0,39 ± 0,02 ^B
10% AMM	6,87 ± 0,48 ^C	0,16 ± 0,01 ^D
10% AMM-ACN	6,16 ± 0,66 ^C	0,18 ± 0,03 ^D
10% ABM	5,09 ± 0,28 ^C	0,30 ± 0,04 ^{B,C}
10% ABM	5,63 ± 1,14 ^C	0,26 ± 0,02 ^{C,D}

Fonte: Autora (2020). Todos os valores foram expressos como média ± desvio padrão ($n \geq 3$). Médias na mesma coluna acompanhadas de letras maiúsculas diferentes são significativamente diferentes ($p < 0,05$).

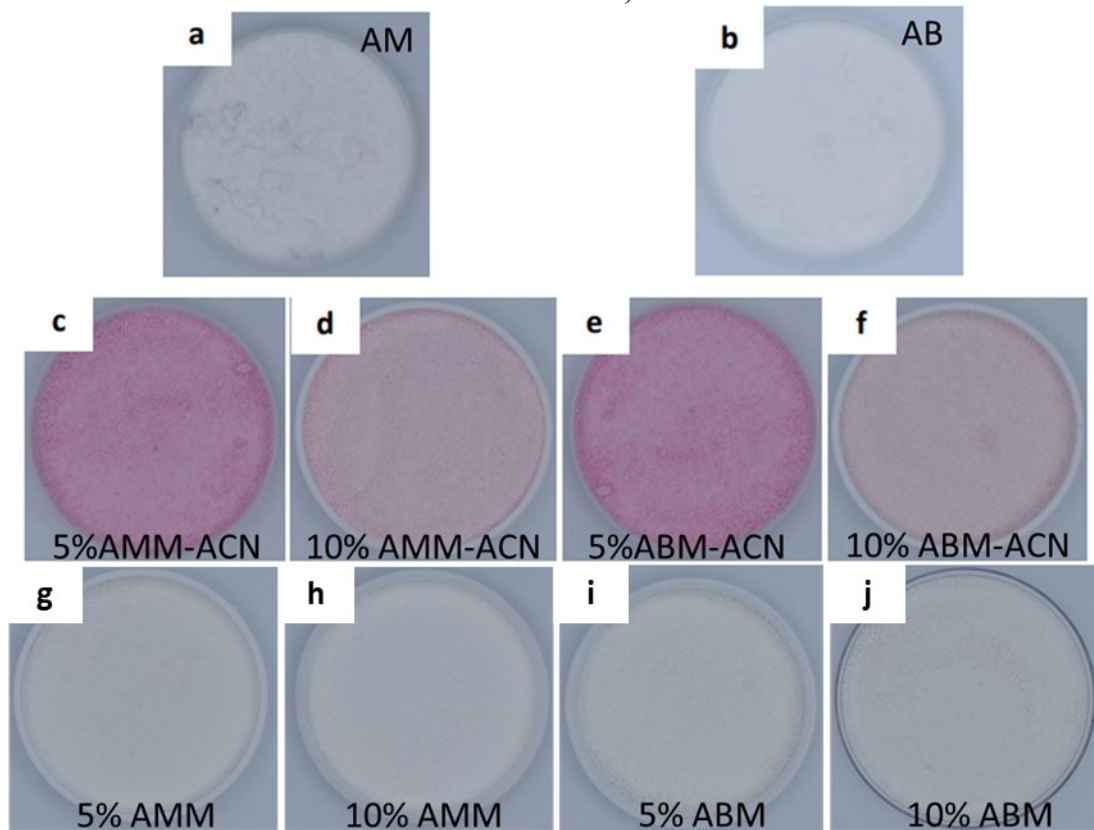
Após a precipitação antissolvente, os amidos modificados apresentaram valores de TU entre 5,09 e 6,87% (Tabela 1). A presença de ACNs no extrato etanólico, bem como o tipo e a concentração de amido não impactaram o TU dos amidos modificados ($p > 0,05$) (Tabela 5). Além disso, os valores de a_w oscilaram entre 0,16 e 0,39 nos amidos modificados. A diminuição dos valores de a_w nas amostras após a precipitação antissolvente pode ser devido à amorfização dos amidos nativos (Tabela 5). Os valores de TU e a_w confirmaram os resultados de FTIR, uma vez que os amidos modificados tiveram redução no pico centrado em 1659 cm^{-1} , associada à hidratação da água desses pós.

De acordo com os valores de TU e a_w , os amidos modificados obtidos no presente trabalho podem ser classificados como pós de baixa umidade, que não são suscetíveis ao crescimento de microrganismos e reações químicas (AL-MUHTASEB; MCMINN; MAGEE, 2002). Os baixos valores de TU e a_w dos amidos modificados estão de acordo com aqueles informados para amidos nativos e produtos secos à base de amido (LOKSUWAN, 2007; MCMINN; AL-MUHTASEB; MAGEE, 2005).

4.7 COR

Os amidos nativos (AM e AB) apresentaram coloração cinza claro com valores de L^* , a^* e b^* típicos de amidos nativos (Figuras 14a e 14b; Tabela 6) (LUCIANO et al., 2017; VALENCIA et al., 2015b, 2015a). A modificação de AM e AB por precipitação antissolvente alterou ligeiramente (insignificativamente) os valores de L^* , a^* e b^* de AMM e ABM (Figuras 14g 14h 14i 14j; Tabela 6), ainda assim, esses materiais podem ser classificados como de cor cinza claro. A retenção de ACNs nos amidos modificados levou a alterações de cor em AMM-ACN e ABM-ACN. Em geral, os valores de L^* e b^* diminuíram enquanto os de a^* aumentaram, indicando uma tendência ao vermelho com a presença de ACNs. Comportamento semelhante foi observado por Merz et al. (2020) em filmes de quitosana/álcool polivinílico após a incorporação de ACNs do jambolão.

Figura 14 – Pós de AM (amido de mandioca), AMM (amido de mandioca modificado), AMM-ACN (amido de mandioca modificado com antocianinas), (AB (amido de batata), ABM (amido de batata modificado) e ABM-ACN (amido de batata modificado com antocianinas).



Fonte: Autora (2020)

Tabela 6 – Parâmetros de cor (L^* , a^* , b^* , e ΔE^*) das amostras de AM (amido de mandioca), AB (amido de batata), AMM (amido de mandioca modificado), ABM (amido de batata modificado), AMM-ACN (amido de mandioca modificado com antocianinas) e ABM-ACN (amido de batata modificado com antocianinas)

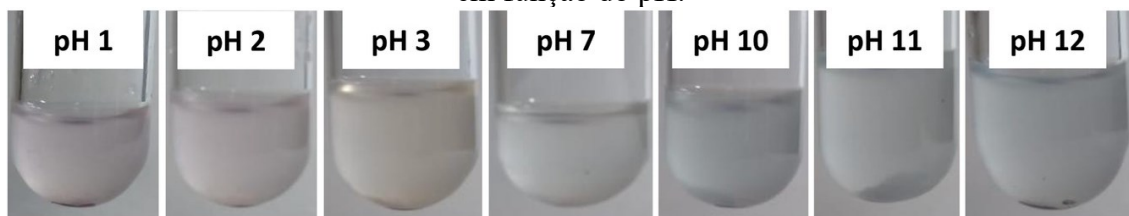
Parâmetro	Amidos nativos		Concentração de amido							
			5%				10%			
	AM	AB	AMM	AMM-ACN	ABM	ABM-ACN	AMM	AMM-ACN	ABM	ABM-ACN
L^*	95,74 ± 0,10 ^A	93,43 ± 0,03 ^{A,B}	91,47 ± 0,45 ^{A,B}	87,57 ± 0,78 ^B	87,85 ± 0,84 ^{A,B}	81,74 ± 4,05 ^B	92,16 ± 0,57 ^{A,B}	87,20 ± 1,21 ^B	89,30 ± 5,39 ^{A,B}	91,46 ± 0,30 ^B
a^*	0,87 ± 0,14 ^C	2,85 ± 0,02 ^C	1,44 ± 0,08 ^C	12,13 ± 3,81 ^{A,B}	7,13 ± 1,08 ^C	16,42 ± 6,99 ^A	1,55 ± 0,14 ^C	7,08 ± 0,37 ^{B,C}	1,42 ± 0,07 ^C	1,41 ± 0,09 ^{B,C}
b^*	4,14 ± 0,10 ^A	-5,68 ± 0,06 ^{A,B}	-5,99 ± 0,42 ^{A,B}	-10,85 ± 2,48 ^{B,C}	-7,51 ± 0,28 ^{A,B}	-12,06 ± 4,57 ^C	-4,80 ± 0,95 ^A	-6,96 ± 1,10 ^{A,B,C}	-4,05 ± 1,34 ^A	-5,68 ± 0,22 ^{A,B,C}
ΔE^*	0,00	0,00	4,69	15,44	2,44	16,56	3,70	10,93	4,67	7,27

Fonte: Autora (2020). Todos os valores foram expressos como média ± desvio padrão ($n \geq 3$). Médias na mesma linha acompanhadas de letras maiúsculas diferentes são significativamente diferentes ($p < 0,05$).

Os amidos modificados produzidos usando uma solução de amido de 5% m/v mostraram cor vermelha mais intensa do que aqueles produzidos usando uma solução de amido de 10% m/v (Figuras 14c, 14d, 14e e 14f e Tabela 2). Esse resultado é devido à maior ER em AMM e ABM preparados com uma concentração de amido de 5% m/v, conforme discutido anteriormente na Seção 4.1. Os valores de ΔE^* foram calculados por meio da equação (5), usando os parâmetros de cor de AM e AB como padrões para comparação com os amidos de mandioca e batata modificados, respectivamente. De acordo com Andretta et al. (2019), ΔE^* menor que 3,0 significam que as diferenças de cor entre as amostras não podem ser detectadas pelo olho humano. Na pesquisa atual, os valores de ΔE^* de AMM-ACN e ABM-ACN foram maiores que 3, sugerindo que a incorporação de ACN nos amidos modificados pode ser facilmente detectada pelo olho humano (Tabela 6). Além disso, os valores ΔE^* de AMM e ABM foram próximos a 3,0, sugerindo que as diferenças de cor entre as amostras não podiam ser facilmente detectadas pelo olho humano.

As amostras AMM-ACN e ABM-ACN imersas em diferentes soluções tampão apresentaram cores diferentes (Figura 15). Assim, os amidos modificados contendo ACNs apresentaram uma cor rosa claro em pH 1-3, associada à presença do cátion flavílio na ACN. Em pH 7, as amostras apresentavam coloração cinza seguido de coloração azul claro em pH 10-12 como consequência da formação de anidrobases quinóides na ACN (ANDRETTA et al., 2019; CAPELLO et al., 2019). A mudança visual de cor de AMM-ACN e ABM-ACN sugere que as ACNs retidas nos amidos modificados preservaram suas propriedades de mudança de cor.

Figura 15 – Aspecto visual do amido de batata modificado (5% m/v) contendo antocianinas em função do pH.



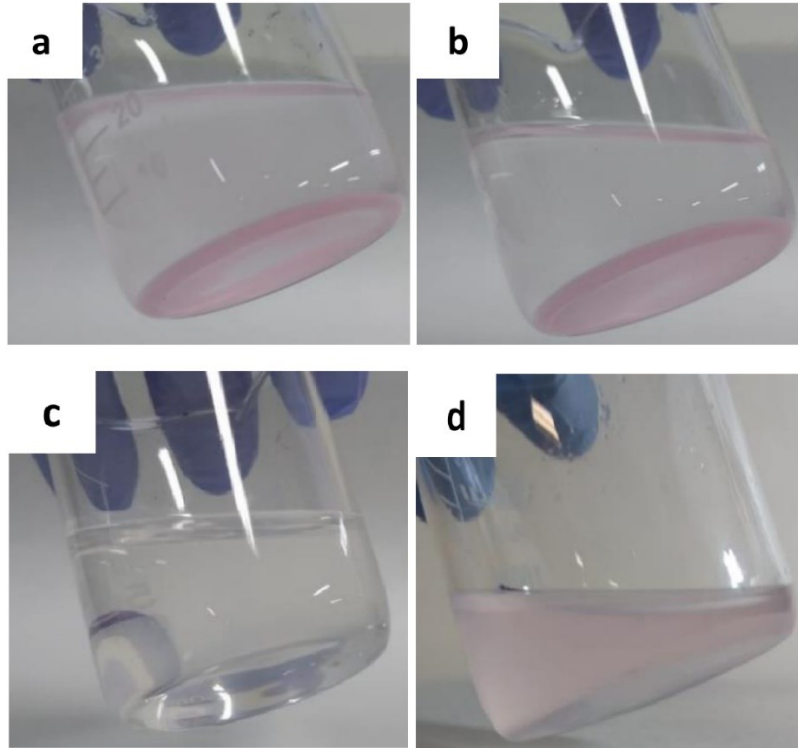
Fonte: Autora (2020)

4.8 EXPERIMENTOS DE DESSORÇÃO

No etanol e no etanol acidificado, não houve dessorção das ACNs dos amidos modificados. Nesse caso, o AMM-ACN e o ABM-ACN decantados após sua adição à solução

e o T_{ACNs} nos sobrenadantes foi igual a zero, indicando ausência de ACNs nesses solventes (Figuras 16a e 16b). Esses resultados estão em concordância com a literatura, uma vez que os amidos nativos não são solúveis em álcool (CHACON et al., 2019).

Figura 16 – Amidos modificados com antocianinas dissolvidos em diferentes solventes. (a) Dissolvido em etanol, (b) dissolvido em etanol acidificado (c) dissolvido em água destilada e (d) dissolvido em água destilada acidificada.



Fonte: Autora (2020)

Em contraste, a solubilização completa do amido foi observada após imersão em água destilada e água destilada acidificada com HCl, sendo que a cor das ACNs muda de vermelho para cinza claro ($\text{pH} = 6,8$) e rosa claro ($\text{pH} = 1$), respectivamente, conforme observado anteriormente na figura 15. Esses resultados sugerem que as antocianinas de AMM-ACN e ABM-ACN podem ser 100% desorvidas em água destilada acidificada com HCl em temperatura ambiente ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Além disso, uma solubilização completa de AMM-ACN e ABM-ACN em água pode ser creditada à redução no índice cristalino dos amidos nativos durante a precipitação antissolvente (CHACON et al., 2019) (ver Seção 4.3). Com base nos resultados da dessorção, amidos modificados contendo ACNs podem ser utilizados como corantes naturais de produtos alimentícios com pH ácido, sendo que esses materiais podem ser dissolvidos à temperatura ambiente.

5 CONCLUSÃO

Neste estudo, amidos modificados à base de amido de mandioca e batata contendo antocianinas do jambolão (*Syzygium cumini*) foram preparados pelo método de precipitação antissolvente. Os amidos modificados contendo ACNs apresentaram coloração vermelha e distribuição bimodal com tamanhos de partícula entre 30 e 900 nm. O conteúdo total de antocianinas revelou que aproximadamente 11% das antocianinas ficaram presas nos amidos modificados durante a precipitação antissolvente. Os espectros de FTIR foram característicos de amidos modificados e confirmaram a presença de ACNs nas amostras. Além disso, as nanopartículas de amido apresentaram estrutura cristalina tipo V, sem pico endotérmico associado à gelatinização do amido e com cristalinidade relativa reduzida se comparada com amidos nativos. Apresentando amidos modificados amorfos, o que também foi confirmado pela microscopia de luz polarizada.

Valores de baixo teor de umidade e atividade de água de amidos modificados contendo antocianinas sugerem que esses pós podem ser classificados como pós de baixa umidade, que não são suscetíveis ao crescimento de microrganismos e reações químicas. Ademais, esses pós foram completamente dispersos em água e água acidificada à temperatura ambiente. Esses resultados sugerem que amidos modificados contendo antocianinas podem ser usados como corante alimentar natural.

5.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Sugere-se para trabalhos futuros a realização de teste de estabilidade durante o armazenamento das nanopartículas de amido contendo antocianinas;
- Fazer o estudo de liberação *in vitro* das nanopartículas;
- Investigar a presença de flavonoides e antioxidantes nas nanopartículas;
- Estudar as amostras através das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Termogravimetria (TGA) e Reologia;
- Aplicar os pós obtidos em uma matriz alimentar;
- Utilizar as amostras na produção de filmes ativos antioxidantes.

REFERÊNCIAS

- ACEVEDO-GUEVARA, Leonardo; NIETO-SUAZA, Leonardo; SANCHEZ, Leidy T.; PINZON, Magda I.; VILLA, Cristian C. Development of native and modified banana starch nanoparticles as vehicles for curcumin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 111, p. 498–504, 2018. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.01.063.
- AHMAD, Mudasir; GANI, Adil; MASOODI, F. A.; RIZVI, Syed H. Influence of ball milling on the production of starch nanoparticles and its effect on structural, thermal and functional properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 151, p. 85–91, 2020. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.02.139.
- AHMAD, Mudasir; MUDGIL, Priti; GANI, Adil; HAMED, Fathalla; MASOODI, F. A.; MAQSOOD, Sajid. Nano-encapsulation of catechin in starch nanoparticles: Characterization, release behavior and bioactivity retention during simulated in-vitro digestion. **Food Chemistry**, v. 270, p. 95–104, 2019. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.07.024.
- AHMAD, Mudasir; QURESHI, Shahida; MAQSOOD, Sajid; GANI, Adil; MASOODI, F. A. Micro-encapsulation of folic acid using horse chestnut starch and β -cyclodextrin: Microcapsule characterization, release behavior & antioxidant potential during GI tract conditions. **Food Hydrocolloids**, v. 66, p. 154–160, 2017. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2016.11.012.
- AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Moisture sorption isotherm characteristics of food products: A review. **Food and Bioprocess Processing**, v. 80, n. 2, p. 118–128, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1205/09603080252938753>.
- ALCÁZAR-ALAY, Sylvia Carolina; MEIRELES, Maria Angela Almeida. Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. **Food Science and Technology**, v. 35, n. 2, p. 215–236, 2015. DOI: 10.1590/1678-457X.6749.
- ALI, N. Afzal; DASH, Kshirod K.; ROUTRAY, Winny. Physicochemical characterization of modified lotus seed starch obtained through acid and heat moisture treatment. **Food Chemistry**, v. 319, p. 126513, 2020. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.126513.
- ANDRETTA, Rafaela; LUCHESE, Cláudia Leites; TESSARO, Isabel Cristina; SPADA, Jordana Corralo. Development and characterization of pH-indicator films based on cassava starch and blueberry residue by thermocompression. **Food Hydrocolloids**, v. 93, p. 317–324, 2019. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2019.02.019.
- BAHARFAR, Robabeh; AZIMI, Razieh; MOHSENI, Mojtaba. Antioxidant and antibacterial activity of flavonoid-, polyphenol- and anthocyanin-rich extracts from *Thymus kotschyianus* boiss & hohen aerial parts. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 10, p. 6777–6783, 2015. DOI: 10.1007/s13197-015-1752-0.
- BRITO, Edy Sousa De; ARAÚJO, Manuela Cristina Pessanha De; ALVES, Ricardo Elesbão;

CARKEET, Colleen; CLEVIDENCE, Beverly A.; NOVOTNY, Janet A. Anthocyanins present in selected tropical fruits: Acerola, jambolão, jussara, and guajiru. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 23, p. 9389–9394, 2007. DOI: 10.1021/jf0715020.

CAI, Canhui; LIN, Lingshang; MAN, Jianmin; ZHAO, Lingxiao; WANG, Zhifeng; WEI, Cunxu. Different structural properties of high-amylose maize starch fractions varying in granule size. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, n. 48, p. 11711–11721, 2014. DOI: 10.1021/jf503865e.

CAPELLO, Cristiane; LEANDRO, Gabriel Coelho; MADURO CAMPOS, Carlos Eduardo; HOTZA, Dachamir; MATTAR CARCIOFI, Bruno Augusto; VALENCIA, Germán Ayala. Adsorption and desorption of eggplant peel anthocyanins on a synthetic layered silicate. **Journal of Food Engineering**, v. 262, n. June, p. 162–169, 2019. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2019.06.010.

CÁRDENAS-PÉREZ, Stefany; CHANONA-PÉREZ, Jorge; MÉNDEZ-MÉNDEZ, Juan V.; CALDERÓN-DOMÍNGUEZ, Georgina; LÓPEZ-SANTIAGO, Rubén; PEREA-FLORES, María J.; ARZATE-VÁZQUEZ, Israel. Evaluation of the ripening stages of apple (Golden Delicious) by means of computer vision system. **Biosystems Engineering**, v. 159, p. 46–58, 2017. DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2017.04.009.

CÁSEDAS, Guillermo; LES, Francisco; GÓMEZ-SERRANILLOS, María Pilar; SMITH, Carine; LÓPEZ, Víctor. Anthocyanin profile, antioxidant activity and enzyme inhibiting properties of blueberry and cranberry juices: A comparative study. **Food and Function**, v. 8, n. 11, p. 4187–4193, 2017. DOI: 10.1039/c7fo01205e.

CASTAÑEDA-OVANDO, Araceli; PACHECO-HERNÁNDEZ, Ma de Lourdes; PÁEZ-HERNÁNDEZ, Ma Elena; RODRÍGUEZ, José A.; GALÁN-VIDAL, Carlos Andrés. Chemical studies of anthocyanins: A review. **Food Chemistry**, v. 113, n. 4, p. 859–871, 2009. DOI: 10.1016/j.foodchem.2008.09.001.

CAVALCANTI, Rodrigo N.; SANTOS, Diego T.; MEIRELES, Maria Angela A. Non-thermal stabilization mechanisms of anthocyanins in model and food systems—An overview. **Food Research International**, v. 44, n. 2, p. 499–509, 2011. DOI: 10.1016/j.foodres.2010.12.007.

CHACON, Wilson Daniel Caicedo; LIMA, Kennya Thayres dos Santos; VALENCIA, Germán Ayala; HENAO, Ana Cecilia Agudelo. Physicochemical Properties of Potato Starch Nanoparticles Produced by Anti-Solvent Precipitation. **Starch/Stärke**, v. 73, n. 1–2, 2021. DOI: 10.1002/star.202000086.

CHACON, Wilson Daniel Caicedo; VALENCIA, Germán Ayala; ROJAS, Gladis Miriam Aparicio; HENAO, Ana Cecilia Agudelo. Mathematical Models for Prediction of Water Evaporation and Thermal Degradation Kinetics of Potato Starch Nanoparticles Obtained by Nanoprecipitation. **Starch - Stärke**, v. 71, n. 1–2, p. 1800081, 2019. DOI: 10.1002/star.201800081.

CHIN, Suk Fun; PANG, Suh Cem; TAY, Soon Hiang. Size controlled synthesis of starch

- nanoparticles by a simple nanoprecipitation method. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 4, p. 1817–1819, 2011. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.07.012.
- CHIN, Suk Fun; YAZID, Siti Nur Akmar Mohd; PANG, Suh Cem. Preparation and characterization of starch nanoparticles for controlled release of curcumin. **International Journal of Polymer Science**, v. 2014, p. 1–8, 2014.
- CORRE, Déborah Le; BRAS, Julien; DUFRESNE, Alain. Starch nanoparticles: A review. **Biomacromolecules**, v. 11, n. 5, p. 1139–1153, 2010. DOI: 10.1021/bm901428y.
- DA SILVA, Wilton Pereira; NUNES, Jarderlany Sousa; GOMES, Josivanda Palmeira; DE ARAÚJO, Auryclennedy Calou; SILVA, Cleide M. D. P. S. Description of jambolan (*Syzygium cumini* (L.)) anthocyanin extraction kinetics at different stirring frequencies of the medium using diffusion models. **Heat and Mass Transfer/Waerme- und Stoffuebertragung**, v. 54, n. 11, p. 3275–3285, 2018. DOI: 10.1007/s00231-018-2349-8.
- DEMIRBAS, Ayse; YILMAZ, Vedat; ILDIZ, Nilay; BALDEMIR, Ayse; OCSOY, Ismail. Anthocyanins-rich berry extracts directed formation of Ag NPs with the investigation of their antioxidant and antimicrobial activities. **Journal of Molecular Liquids**, v. 248, p. 1044–1049, 2017. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.10.130.
- DEVI, Nirmala; SARMAH, Mandip; KHATUN, Bably; MAJI, Tarun K. Encapsulation of active ingredients in polysaccharide–protein complex coacervates. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 239, p. 136–145, 2017. DOI: 10.1016/j.cis.2016.05.009.
- DORĐEVIĆ, Verica et al. Trends in Encapsulation Technologies for Delivery of Food Bioactive Compounds. **Food Engineering Reviews**, v. 7, n. 4, p. 452–490, 2014. DOI: 10.1007/s12393-014-9106-7.
- DULARIA, Chandni; SINHMAR, Archana; THORY, Rahul; PATHERA, Ashok Kumar; NAIN, Vikash. Development of starch nanoparticles based composite films from non-conventional source - Water chestnut (*Trapa bispinosa*). **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 136, p. 1161–1168, 2019. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.06.169.
- EINBOND, Linda S.; REYNERTSON, Kurt A.; LUO, Xiao Dong; BASILE, Margaret J.; KENNELLY, Edward J. Anthocyanin antioxidants from edible fruits. **Food Chemistry**, v. 84, n. 1, p. 23–28, 2004. DOI: 10.1016/S0308-8146(03)00162-6.
- ESCOBAR-PUENTES, Alberto A.; GARCÍA-GURROLA, Adriana; RINCÓN, Susana; ZEPEDA, Alejandro; MARTÍNEZ-BUSTOS, Fernando. Effect of amylose/amylopectin content and succinylation on properties of corn starch nanoparticles as encapsulants of anthocyanins. **Carbohydrate Polymers**, v. 250, p. 116972, 2020. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116972.
- FARRAG, Yousof; IDE, Walther; MONTERO, Belén; RICO, Maite; RODRÍGUEZ-LLAMAZARES, Saddys; BARRAL, Luis; BOUZA, Rebeca. Preparation of starch nanoparticles loaded with quercetin using nanoprecipitation technique. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 426–433, 2018. DOI:

10.1016/j.ijbiomac.2018.03.134.

FESSI, H.; PUISIEUX, F.; DEVISSAGUET, J. Ph; AMMOURY, N.; BENITA, S. Nanocapsule formation by interfacial polymer deposition following solvent displacement. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 55, n. 1, p. R1–R4, 1989. DOI: 10.1016/0378-5173(89)90281-0.

FONSECA-FLORIDO, Heidi A.; HERNÁNDEZ-ÁVILAB, Juan; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, Adriana I.; CASTRO-ROSAS, Javier; ACEVEDO-SANDOVAL, Otilio A.; CHAVARRIA-HERNÁNDEZ, Norberto; GÓMEZ-ALDAPA, Carlos A. Thermal, rheological, and mechanical properties of normal corn and potato starch blends. **International Journal of Food Properties**, v. 20, n. 3, p. 611–622, 2017. DOI: 10.1080/10942912.2016.1171779.

FROST, Kris; KAMINSKI, Daniel; KIRWAN, Gemma; LASCARIS, Edmond; SHANKS, Robert. Crystallinity and structure of starch using wide angle X-ray scattering. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 3, p. 543–548, 2009. DOI: 10.1016/j.carbpol.2009.05.018.

GARCIA, V.; COLONNA, P.; LOURDIN, D.; BULEON, A.; BIZOT, H.; OLLIVON, M. Thermal transitions of cassava starch at intermediate water contents. **Journal of Thermal Analysis**, v. 47, n. 5, p. 1213–1228, 1996. DOI: 10.1007/BF01992824.

GIUSTI, M. Mónica; WROLSTAD, Ronald E. Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-visible Spectroscopy. *In: Current Protocols in Food Analytical Chemistry*. v. 00 p. F1.2.1-F1.2.13. DOI: 10.1002/0471709085.ch18.

HE, Wei; WEI, Cunxu. Progress in C-type starches from different plant sources. **Food Hydrocolloids**, v. 73, p. 162–175, 2017. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2017.07.003.

HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, n. 3, p. 253–267, 2001. DOI: 10.1016/S0144-8617(00)00260-5.

JOYE, Iris J.; DAVIDOV-PARDO, Gabriel; MCCLEMENTS, David Julian. Nanotechnology for increased micronutrient bioavailability. **Trends in Food Science and Technology**, v. 40, n. 2, p. 168–182, 2014. DOI: 10.1016/j.tifs.2014.08.006.

JUNQUEIRA-GONÇALVES, Maria; YÁÑEZ, Lina; MORALES, Carolina; NAVARRO, Muriel; A. CONTRERAS, Rodrigo; ZÚÑIGA, Gustavo. Isolation and Characterization of Phenolic Compounds and Anthocyanins from Murta (*Ugni molinae* Turcz.) Fruits. Assessment of Antioxidant and Antibacterial Activity. **Molecules**, v. 20, n. 4, p. 5698–5713, 2015. DOI: 10.3390/molecules20045698.

KÄHKÖNEN, Marja P.; HEINONEN, Marina. Antioxidant activity of anthocyanins and their aglycons. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 3, p. 628–633, 2003. DOI: 10.1021/jf025551i.

KAUR, Bhupinder; ARIF, Fazilah; BHAT, Rajeev; KARIM, Alias A. Progress in starch modification in the last decade. **Food Hydrocolloids**, v. 26, p. 398–404, 2012. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2011.02.016.

KHALIFA, Hazim O.; KAMIMOTO, Maki; SHIMAMOTO, Toshi; SHIMAMOTO, Tadashi. Antimicrobial Effects of Blueberry, Raspberry, and Strawberry Aqueous Extracts and their Effects on Virulence Gene Expression in *Vibrio cholerae*. **Phytotherapy Research**, v. 29, n. 11, p. 1791–1797, 2015. DOI: 10.1002/ptr.5436.

KHAN, Muhammad Imran; SHIN, Jin Hyuk; SHIN, Tai Sun; KIM, Min Yong; CHO, Nam Jun; KIM, Jong Deog. Anthocyanins from Cornus kousa ethanolic extract attenuate obesity in association with anti-angiogenic activities in 3T3-L1 cells by down-regulating adipogenesis and lipogenesis. **PLoS ONE**, v. 13, n. 12, 2018. DOI: 10.1371/journal.pone.0208556.

KHOO, Hock Eng; AZLAN, Azrina; TANG, Sou Teng; LIM, See Meng. Anthocyanidins and anthocyanins: Colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. **Food and Nutrition Research**, v. 61, n. 1, 2017. DOI: 10.1080/16546628.2017.1361779.

KIM, Ju-Young; SHIN, Dong-Hyun; RYU, Jee-Hyun; CHOI, Gyung-Hyun; SUH, Kyung-Do. Synthesis of nanophase-separated poly(urethane-co-acrylic acid) network films and their application for magnetic nanoparticle synthesis. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, n. 6, p. 3549–3556, 2004. DOI: 10.1002/app.13578.

KRINGEL, Dianini Hüttner. **Encapsulação do óleo essencial de laranja em β -ciclodextrina: Ação antifúngica e aplicação em bolos**. 2019. 176 f. Tese (Doutorado Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2019.

KUMARI, Suman; YADAV, Baljeet S.; YADAV, Ritika B. Synthesis and modification approaches for starch nanoparticles for their emerging food industrial applications: A review. **Food Research International**, v. 128, p. 108765, 2020. DOI: 10.1016/J.FOODRES.2019.108765.

LAGO-VANZELA, Ellen Silva; DOS SANTOS, Ginaldo Vieira; DE LIMA, Fernanda Arcaro; GOMES, Eleni; DA-SILVA, Roberto. Physical-chemical, caloric and sensory characterization of light jambolan (*Syzygium cumini* Lamarek) jelly. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, v. 31, n. 3, p. 666–673, 2011. DOI: 10.1590/S0101-20612011000300018.

LEE, Yoon-Mi; YOON, Young; YOON, Haelim; PARK, Hyun-Min; SONG, Sooji; YEUM, Kyung-Jin. Dietary Anthocyanins against Obesity and Inflammation. **Nutrients**, v. 9, n. 10, p. 1089, 2017. DOI: 10.3390/nu9101089.

LI, Jiaxin; ZHOU, Xing; JIN, Zhengyu. Effect of high-temperatures and aqueous ethanol treatment on the formation process and properties of V-type Granular Starch (VGS). **Carbohydrate Polymers**, v. 258, p. 117713, 2021. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.117713.

LIN, Bo-Wen; GONG, Cheng-Chen; SONG, Hai-Fei; CUI, Ying-Yu. Effects of anthocyanins on the prevention and treatment of cancer. **British Journal of Pharmacology**, v. 174, n. 11, p. 1226–1243, 2017. DOI: 10.1111/BPH.13627@10.1111/(ISSN)1476-

5381.NUTRACEUTICALS-JOINT-VIRTUAL-ISSUE.

LIU, Hongsheng; XIE, Fengwei; YU, Long; CHEN, Ling; LI, Lin. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 12, p. 1348–1368, 2009. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.07.001.

LOKSUWAN, Jarunee. Characteristics of microencapsulated b-carotene formed by spray drying with modified tapioca starch, native tapioca starch and maltodextrin. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p. 928–935, 2007. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2006.10.011.

LOURDIN, Denis; PUNTAUX, Jean-Luc; POTOCKI-VÉRONÈNESE, Gabrielle; CHEVIGNY, Chloé; ROLLAND-SABATÉ, Agnès; BULÉON, Alain. Crystalline Structure in Starch. In: NAKAMURA, Yasunori (org.). **Starch: Metabolism and Structure**. 1. ed. : Springer, 2015. p. 61–90. DOI: 10.1007/978-4-431-55495-0.

LUCIANO, Carla Giovana; FRANCO, Célia Maria Landi; VALENCIA, Germán Ayala; SOBRAL, Paulo Jospe do Amaral; MORAES, Izabel Cristina Freitas. Evaluation of extraction method on the structure and physicochemical properties of starch from seeds of two jackfruit varieties. **Starch/Stärke**, v. 1700078, p. 1–10, 2017. DOI: 10.1002/star.201700078.

LUCIANO, Carla Giovana; VALENCIA, Germán Ayala; CAMPANELLA, Osvaldo H.; JOSÉ, Paulo; CRISTINA, Izabel; MORAES, Freitas. Influence of Extraction Method on the Rheological Properties of Jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) Seed Starch Dispersions. **Food Biophysics**, v. 13, p. 155–162, 2018.

MA, Yanlan; LI, Siying; JI, Tengting; WU, Wenqi; SAMEEN, Dur E.; AHMED, Saeed; QIN, Wen; DAI, Jianwu; LIU, Yaowen. Development and optimization of dynamic gelatin/chitosan nanoparticles incorporated with blueberry anthocyanins for milk freshness monitoring. **Carbohydrate Polymers**, v. 247, p. 116738, 2020. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116738.

MA, Yong; DING, Sujuan; FEI, Yanquan; LIU, Gang; JANG, Hongmei; FANG, Jun. Antimicrobial activity of anthocyanins and catechins against foodborne pathogens *Escherichia coli* and *Salmonella*. **Food Control**, v. 106, p. 106712, 2019. DOI: 10.1016/j.foodcont.2019.106712.

MAHMOOD, Kaiser; KAMILAH, Hanisah; SHANG, Poh Lee; SULAIMAN, Syazana; ARIFFIN, Fazilah; ALIAS, Abd Karim. A review: Interaction of starch/non-starch hydrocolloid blending and the recent food applications. **Food Bioscience**, v. 19, p. 110–120, 2017. DOI: 10.1016/j.fbio.2017.05.006.

MARINI, Vanderléia Gava. **Nanopartículas de zeína: preparação, caracterização e desenvolvimento de um sistema de liberação controlada de terpinen-4-ol**. 2014. 143 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

MAZZA, G.; KAY, Colin D.; COTTRELL, Tony; HOLUB, Bruce J. Absorption of anthocyanins from blueberries and serum antioxidant status in human subjects. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 26, p. 7731–7737, 2002. DOI: 10.1021/jf020690l.

MCMINN, W. M. A.; AL-MUHTASEB, A. H.; MAGEE, T. R. A. Enthalpy – entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. **Food Research International**, v. 38, p. 505–510, 2005. DOI: 10.1016/j.foodres.2004.11.004.

MERZ, Barbara; CAPELLO, Cristiane; LEANDRO, Gabriel Coelho; MORITZ, Denise Esteves; MONTEIRO, Alcilene Rodrigues; VALENCIA, Germán Ayala. A novel colorimetric indicator film based on chitosan, polyvinyl alcohol and anthocyanins from jambolan (*Syzygium cumini*) fruit for monitoring shrimp freshness. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 153, p. 625–632, 2020. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.03.048.

MIYAZAKI, Megumi; VAN HUNG, Pham; MAEDA, Tomoko; MORITA, Naofumi. Recent advances in application of modified starches for breadmaking. **Trends in Food Science and Technology**, v. 17, n. 11, p. 591–599, 2006. DOI: 10.1016/j.tifs.2006.05.002.

MONTERROZA, EZEQUIEL JOSÉ PÉREZ. **Encapsulação de carotenoides em matrizes de amilose por diferentes processos: Formação de criogéis, ultrassom e precipitação em meio ácido. 2018. 144 f.** Tese (Doutorado em Engenharia Ciência de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho, São José do Rio Preto, 2018.

MURALIKRISHNA, G.; NIRMALA, M. Cereal α -amylases - An overview. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, n. 2, p. 163–173, 2005. DOI: 10.1016/j.carbpol.2004.12.002.

MUSSI, Lara Poses. **Estudo do fruto syzygium cumini (myrtaceae): efeito da maturação, características físico-químicas, secagem e estabilidade de produtos secos lara poses mussi universidade estadual do norte fluminense. 2018. 153 f.** Tese (Doutorado em Produção Vegetal) – Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos Dos Goytacazes, 2018.

NARA, S.; KOMIYA, T. Studies on the Relationship Between Water-saturated State and Crystallinity by the Diffraction Method for Moistened Potato Starch. **Starch - Stärke**, v. 35, n. 12, p. 407–410, 1983. DOI: 10.1002/star.19830351202.

NEDOVIC, Viktor; KALUSEVIC, Ana; MANOJLOVIC, Verica; LEVIC, Steva; BUGARSKI, Branko. An overview of encapsulation technologies for food applications. **Procedia Food Science**, v. 1, p. 1806–1815, 2011. DOI: 10.1016/j.profoo.2011.09.265.

NUNES, Jarderlany Sousa. **Extração de antocianinas do jambolão (*Syzygium cumini*). 2019. 130 f.** Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2019.

PATRAS, Ankit; BRUNTON, Nigel P.; O'DONNELL, Colm; TIWARI, B. K. Effect of thermal processing on anthocyanin stability in foods; mechanisms and kinetics of degradation. **Trends in Food Science and Technology**, v. 21, n. 1, p. 3–11, 2010. DOI:

10.1016/j.tifs.2009.07.004.

PEREIRA, André Anderson Costa. **Desenvolvimento de sistema de atomização de solução polimérica em meio circulante para obtenção de partículas nano/micrométricas**. 2018. 100 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

PEREIRA DA SILVA, Wilton; NUNES, Jarderlany Sousa; GOMES, Josivanda Palmeira; DINIZ PEREIRA DA SILVA E SILVA, Cleide Maria. Obtaining anthocyanin from jambolan fruit: Kinetics, extraction rate, and prediction of process time for different agitation frequencies. **Food Science and Nutrition**, v. 6, n. 6, p. 1664–1669, 2018. DOI: 10.1002/fsn3.730.

PINTO, Vânia Zanella; VANIER, Nathan Levien; KLEIN, Bruna; ZAVAREZE, Elessandra da Rosa; ELIAS, Moacir Cardoso; GUTKOSKI, Luiz Carlos; HELBIG, Elizabete; DIAS, Alvaro Renato Guerra. Physicochemical, crystallinity, pasting and thermal properties of heat-moisture-treated pinhão starch. **Starch - Stärke**, v. 64, n. 11, p. 855–863, 2012. DOI: 10.1002/star.201200040.

QIN, Yang; LIU, Chengzhen; JIANG, Suisui; XIONG, Liu; PHARM, Menovo; SUN, Qingjie. Characterization of starch nanoparticles prepared by nanoprecipitation: Influence of amylose content and starch type. **Industrial Crops and Products**, v. 87, p. 182–190, 2016. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.04.038.

QIU, Chao; YANG, Jie; GE, Shengju; CHANG, Ranran; XIONG, Liu; SUN, Qingjie. Preparation and characterization of size-controlled starch nanoparticles based on short linear chains from debranched waxy corn starch. **LWT - Food Science and Technology**, v. 74, p. 303–310, 2016. DOI: 10.1016/j.lwt.2016.07.062.

RIVAS, Claudia Janeth Martínez et al. Nanoprecipitation process: From encapsulation to drug delivery. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 532, n. 1, p. 66–81, 2017. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2017.08.064.

RODRIGUEZ-AMAYA, Delia B. Update on natural food pigments - A mini-review on carotenoids, anthocyanins, and betalains. **Food Research International**, v. 124, p. 200–205, 2019. DOI: 10.1016/j.foodres.2018.05.028.

RODRÍGUEZ, Julia; MARTÍN, María J.; RUIZ, María A.; CLARES, Beatriz. Current encapsulation strategies for bioactive oils: From alimentary to pharmaceutical perspectives. **Food Research International**, v. 83, p. 41–59, 2016. DOI: 10.1016/j.foodres.2016.01.032.

RUFINO, Maria do Socorro Moura. Propriedades funcionais de frutas tropicais brasileiras não tradicionais. **Propriedades funcionais de frutas tropicais brasileiras não tradicionais**. 2008. 237 f. Tese (Doutorado em Agronomia: Fitotecnia) - Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2008.

SANTOS, Aline Elias Dos. **Extração de compostos bioativos do jambolão (*Syzygium Cumini* (L.) Skeels) a baixas pressões e livre de solvente orgânico**. 2017. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em

Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

SARI, Puspita; WIJAYA, Christofora Hanny; SAJUTHI, Dondin; SUPRATMAN, Unang. Colour properties, stability, and free radical scavenging activity of jambolan (*Syzygium cumini*) fruit anthocyanins in a beverage model system: Natural and copigmented anthocyanins. **Food Chemistry**, v. 132, n. 4, p. 1908–1914, 2012. DOI: 10.1016/j.foodchem.2011.12.025.

SIEDLER, Sana. **Estratégias de cristalização e caracterização de cocristais e cristais modificados da nevirapina**. 2015. 129 f. Dissertação (Mestrado em Farmácia) – Programa de Pós-Graduação em Farmácia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

SILVA, Máira Taynara Santos Da. **Encapsulamento de aromas em micropartículas poliméricas naturais**. 2018. 243 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

SINGH, Jaspreet; KAUR, Lovedeep; MCCARTHY, O. J. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications-A review. **Food Hydrocolloids**, v. 21, n. 1, p. 1–22, 2007. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2006.02.006.

SOARES, Jackeline Cintra. **Aproveitamento alimentar de jambolão**. 2015. 211 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2015.

SONG, Delong; THIO, Yonathan S.; DENG, Yulin. Starch nanoparticle formation via reactive extrusion and related mechanism study. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, n. 1, p. 208–214, 2011. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.02.016.

SOUZA, Roberta C. R.; ANDRADE, Cristina T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros**, v. 10, n. 1, p. 24–30, 2000. DOI: 10.1590/s0104-14282000000100006.

SPADA, Jordana Corralo. **Uso do amido de pinhão como agente encapsulante Jordana**. 2011. 165 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

STINTZING, Florian C.; CARLE, Reinhold. Functional properties of anthocyanins and betalains in plants, food, and in human nutrition. **Trends in Food Science and Technology**, v. 15, n. 1, p. 19–38, 2004. DOI: 10.1016/j.tifs.2003.07.004.

SUN, Xiao hong; ZHOU, Tong tong; WEI, Cai hong; LAN, Wei qing; ZHAO, Yong; PAN, Ying jie; WU, Vivian C. H. Antibacterial effect and mechanism of anthocyanin rich Chinese wild blueberry extract on various foodborne pathogens. **Food Control**, v. 94, p. 155–161, 2018. DOI: 10.1016/j.foodcont.2018.07.012.

TAVARES, Iasnaia Maria de Carvalho; SUMERE, Beatriz Rocchetti; GÓMEZ-ALONSO, Sergio; GOMES, Eleni; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, Isidro; DA-SILVA, Roberto; LAGO-VANZELA, Ellen Silva. Storage stability of the phenolic compounds, color and antioxidant activity of jambolan juice powder obtained by foam mat drying. **Food research international (Ottawa, Ont.)**, v. 128, p. 108750, 2020. DOI: 10.1016/j.foodres.2019.108750.

TAY, Soon Hiang; PANG, Suh Cem; CHIN, Suk Fun. Facile synthesis of starch-maleate monoesters from native sago starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 4, p. 1195–1200, 2012. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.01.079.

TESTER, Richard F.; KARKALAS, John; QI, Xin. Starch - Composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v. 39, n. 2, p. 151–165, 2004. DOI: 10.1016/j.jcs.2003.12.001.

THORAT, Alpana A.; DALVI, Sameer V. Liquid antisolvent precipitation and stabilization of nanoparticles of poorly water soluble drugs in aqueous suspensions: Recent developments and future perspective. **Chemical Engineering Journal**, v. 181–182, p. 1–34, 2012. DOI: 10.1016/j.cej.2011.12.044.

TONG, Yuqi et al. Stability and structural characteristics of amylopectin nanoparticle-binding anthocyanins in *Aronia melanocarpa*. **Food Chemistry**, v. 311, p. 125687, 2020. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.125687.

VALENCIA, Germán Ayala; DJABOUROV, Madeleine; SOBRAL, Paulo José Do Amaral. Water desorption of cassava starch granules: A study based on thermogravimetric analysis of aqueous suspensions and humid powders. **Carbohydrate Polymers**, v. 147, p. 533–541, 2016. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.04.030.

VALENCIA, Germán Ayala; FREITAS MORAES, Izabel Cristina; VINICIUS LOURENÇO, Rodrigo; BARBOSA BITTANTE, Ana M. Q.; DO AMARAL SOBRAL, Paulo José. Physicochemical Properties of Maranta (*Maranta arundinacea* L.) Starch. **International Journal of Food Properties**, v. 18, n. 9, p. 1990–2001, 2015. a. DOI: 10.1080/10942912.2014.958162.

VALENCIA, German Ayala; MORAES, Izabel Cristina Freitas; LOURENÇO, Rodrigo Vinicius; BITTANTE, Ana Mônica Quinta Barbosa; SOBRAL, Paulo José do Amaral. Physicochemical, morphological, and functional properties of flour and starch from peach palm (*Bactris gasipaes* K.) fruit. **Starch/Stärke**, v. 67, p. 163–173, 2015. b. DOI: 10.1002/star.201400097.

VALENCIA, Germán Ayala; SOBRAL, Paulo José do Amaral. Recent Trends on Nanobiocomposite Polymers for Food Packaging. *In*: TOMY J. GUTIÉRREZ (org.). **Polymers for Food Applications**. 1. ed. Gewerbestrasse: Springer, 2018. p. 101–130.
WALLACE, Taylor; SLAVIN, Margaret; FRANKENFELD, Cara. Systematic Review of Anthocyanins and Markers of Cardiovascular Disease. **Nutrients**, v. 8, n. 1, p. 32, 2016. DOI: 10.3390/nu8010032.

WANG, Tao; WU, Caie; FAN, Gongjian; LI, Tingting; GONG, Hao; CAO, Fuliang. Ginkgo

biloba extracts-loaded starch nano-spheres: Preparation, characterization, and in vitro release kinetics. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 148–157, 2018. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.08.012.

WINTER, Aimee N.; BICKFORD, Paula C. Anthocyanins and Their Metabolites as Therapeutic Agents for Neurodegenerative Disease. **Antioxidants**, v. 8, n. 9, p. 333, 2019. DOI: 10.3390/antiox8090333.

XIE, Fengwei; HALLEY, Peter J.; AVÉROUS, Luc. Rheology to understand and optimize processibility, structures and properties of starch polymeric materials. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 37, n. 4, p. 595–623, 2012. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2011.07.002. XU, Jihua; LI, Xinxin; LIU, Shifeng; ZHAO, Peilei; HUO, Heqiang; ZHANG, Yugang. Effect of nanocrystallization of anthocyanins extracted from two types of red-fleshed apple varieties on its stability and antioxidant activity. **Molecules**, v. 24, n. 18, 2019. a. DOI: 10.3390/molecules24183366.

XU, Jihua; LI, Xinxin; LIU, Shifeng; ZHAO, Peilei; HUO, Heqiang; ZHANG, Yugang. Effect of Nanocrystallization of Anthocyanins Extracted from Two Types of Red-Fleshed Apple Varieties on Its Stability and Antioxidant Activity. **Molecules**, v. 24, n. 18, p. 3366, 2019. b. DOI: 10.3390/molecules24183366.

XU, Jin; FAN, Xuerong; NING, Yawei; WANG, Pei; JIN, Zhengyu; LV, Huanhuan; XU, Baocai; XU, Xueming. Effect of spring dextrin on retrogradation of wheat and corn starch gels. **Food Hydrocolloids**, v. 33, n. 2, p. 361–367, 2013. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2013.03.013.

YOUSUF, Basharat; GUL, Khalid; WANI, Ali Abas; SINGH, Preeti. Health Benefits of Anthocyanins and Their Encapsulation for Potential Use in Food Systems: A Review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 56, n. 13, p. 2223–2230, 2016. DOI: 10.1080/10408398.2013.805316.

YU, Xurun; ZHANG, Jing; SHAO, Shanshan; YU, Heng; XIONG, Fei; WANG, Zhong. Morphological and physicochemical properties of bulb and bulbil starches from *Lilium lancifolium*. **Starch - Stärke**, v. 67, n. 5–6, p. 448–458, 2015. DOI: 10.1002/star.201400209.

ZHANG, Yang; BUTELLI, Eugenio; MARTIN, Cathie. Engineering anthocyanin biosynthesis in plants. **Current Opinion in Plant Biology**, v. 19, p. 81–90, 2014. DOI: 10.1016/j.pbi.2014.05.011.

RESEARCH ARTICLE

Starch
www.starch-journal.com

Physicochemical Properties of Modified Starches Obtained by Anti-Solvent Precipitation Containing Anthocyanins from Jambolan (*Syzygium cumini*) Fruit

Kennya Thayres dos Santos Lima, Jussara Garcez, Maria Jaízia dos Santos Alves, Alcilene Rodrigues Monteiro, and Germán Ayala Valencia*

This study aims to develop and characterize modified starch particles containing anthocyanins (ACNs) from jambolan (*Syzygium cumini*) fruit, produced by an anti-solvent precipitation method. Trapping efficiency, particle size distribution, surface charge, crystalline structure, chemical bonds, thermal properties, moisture content, water activity, color, and desorption experiments are carried out in modified cassava starch (MCS) and modified potato starch (MPS), both containing ACNs. Physicochemical properties of MCS and MPS both containing ACN (MCS-ACN and MPS-ACN) are compared using native cassava and potato starches, as well as modified cassava and potato starches without ACNs. ACNs are trapped into the modified starches and the trapping efficiency value oscillates between 9.89% and 12.37%. The resulting MCS-ACN and MPS-ACN powders display bimodal distributions with particle size lower than 900 nm and amorphous structure. Furthermore, the MCS-ACN and MPS-ACN powders show red color typical of ACNs and they are completely soluble in water and acidified water solutions at room temperature. This research reports for the first-time, information regarding the stabilization of ACNs using modified starch particles.

amylose/amylopectin ratio depends on the botanical source.^[1] Starch granules have semi-crystalline structure, being associated mainly to the amylopectin chain interactions. According to the literature, the starch crystallinity can be classified as A-, B-, and C-type, typical of cereal, tuber, and pulse starches, respectively. The A- and B-type are the most common crystalline structures found in native starches. Furthermore, the C-type is considered as a mixture of starches having A- and B-type crystalline structures. Each type of starch crystalline structure provides particular physical and chemical characteristics to the granules, desired or not by the industrial sector.^[6-9]

Normally, native starches have demonstrated poor solubility in cold water, easy retrogradation, low emulsification capacity, and inadequate storage stability at low temperatures.^[10] An alternative to improve the physicochemical properties of native starches is to modify them by means of chemical, physical, or enzymatic

treatments.^[10-12] The anti-solvent precipitation method is a chemical treatment where the starch granules are hydrolyzed by heating the biopolymer in the presence of an acid or alkaline solution, followed by the starch precipitation after the addition of ethanol dropwise to the first solution.^[13] Recently, this method has been used to retain and stabilize bioactive compounds such as curcumin, catechin, quercetin, and anthocyanins (ACNs) on the modified starches.^[14-18]

ACNs are phenolic compounds belonging to the flavonoids. These are the main group of natural hydrosoluble pigments in plants, responsible for blue to red coloration in many fruits and vegetables.^[19,20] The intake of ACNs is correlated with the prevention of cardiovascular diseases, cancer, and neurodegenerative disorders.^[21]

A fruit rich in ACNs is the jambolan (*S. cumini*), a tropical tree from the Myrtaceae family widely grown in Brazil as an ornamental and shade plant. Considering that the fruit has no commercial value in this country and most of the production is lost, jambolan becomes an inexpensive raw material for extraction of ACNs.^[22-24] This fruit exhibits an intense purple color due to the high content of ACNs (around 771 mg/100 g of dry weight) like 3,5-diglucosides of delphinidin, petunidin, and malvidin.^[25-27]

1. Introduction

Starches are polysaccharides used as energy source in various plants and they are stored in the form of grains with different shapes (e.g., spheres, ellipsoids, polygons, among others) and sizes (between 0.1 and 200 μm), depending of the botanical source.^[1] This polysaccharide can be classified as an abundant, inexpensive, biodegradable, and biocompatible biopolymer that has been widely used in different food and non-food applications.^[1-5]

Starch granules are conformed of linear amylose (20%–30%) and branched amylopectin (70%–80%) chains where the

K. T. dos Santos Lima, J. Garcez, M. J. dos Santos Alves, Prof. A. R. Monteiro, Prof. G. A. Valencia
Department of Chemical and Food Engineering
Federal University of Santa Catarina
Rua Roberto Sampaio Gonzaga s/n, UFSC, AC Cidade Universitária,
Florianópolis, SC 88040-970, Brazil
E-mail: g.ayala.valencia@ufsc.br

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/star.202000221>

DOI: 10.1002/star.202000221