

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA  
DE ALIMENTOS**

**MÔNICA RONOBO COUTINHO**

**OBTENÇÃO DE ANTOCIANINAS PRESENTES NO  
REPOLHO ROXO (*Brassica oleracea*)**

**FLORIANÓPOLIS  
2002**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA  
DE ALIMENTOS**

**OBTENÇÃO DE ANTOCIANINAS PRESENTES NO  
REPOLHO ROXO (*Brassica oleracea*)**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientador : Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Mara Gabriela Novy Quadri  
Co-Orientador: Prof<sup>o</sup>. Dr. Marinho Bastos Quadri

**MÔNICA RONOBO COUTINHO**

**FLORIANÓPOLIS  
2002**

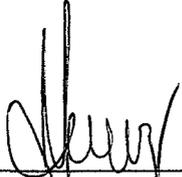
# Obtenção de Antocianinas Presentes no Repolho Roxo (*Brassica oleracea*)

**Mônica Ronobo Coutinho**

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia de Alimentos**, área de **Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Mara G. Novy Quadri  
Orientadora

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri  
Co-orientador

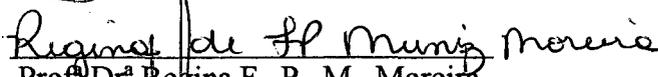
  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. João Borges Laurindo  
Coordenador do Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia de Alimentos

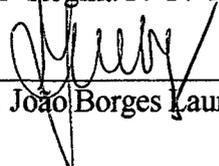
## Banca Examinadora:

  
\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Mara G. Novy Quadri

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Carlos Príncipe-Hernández

  
\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Regina F. P. M. Moreira

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. João Borges Laurindo

**Florianópolis, 26 de Fevereiro de 2002**

*Ao Wagner, minha alma  
gêmea, e aos meus pais por me  
apoiarem em todos os momentos  
da minha vida.*

## AGRADECIMENTOS

À professora orientadora Mara Gabriela Novy Quadri pela orientação, dedicação e minuciosa correção deste trabalho.

Ao professor co-orientador Marinho Bastos Quadri pela dedicação e desenvolvimento do modelo matemático aplicado neste trabalho.

À professora Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira pela sua valorosa contribuição na realização deste trabalho.

À professora Josefina Steiner pela prestatividade e auxílio na realização da microfotografias em microscópio ótico.

Ao Sr. Gilmar Riegel da Industria Duas Rodas S/A por ter aceitado realizar as secagens por atomização e à Karina pelo auxílio e prestatividade.

À Cia. Lorenz pela doação de amostras de maltodextrina.

Ao Sr. Willian Vagner Salla e à Ultrachem Comércio de Produtos Químicos Ltda. pelo fornecimento das amostras de Amberlite XAD7.

À todos do Laboratório Proali que de uma forma ou de outra colaboraram para a realização deste trabalho.

Ao Daniel e ao Edivilson, secretários da pós-graduação pela prestatividade e competência.

À Capes pelo suporte financeiro concedido a realização desta pesquisa.

Em especial aos amigos Lorian Livia Vicenzi, Giuliana Máximo, Toni Jefferson Lopes, Tirzhá Lins Porto Dantas, Cintia Nagaya, Frederic Dabbas, Cleonice M. P. Sarmiento, Angelina Maria de Lima Philips, Elizeu Maciel, Ronald Olavo Schwanke, Cláuber Cauê e Marcelo Max que mostram ser verdadeiros amigos nas diversas ocasiões, demonstrando o seu grande companheirismo e amizade.

Aos colegas do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos que direta ou indiretamente contribuíram na realização deste trabalho.

Ao meu namorado Wagner André dos Santos Conceição por tudo.

E a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram na realização e conclusão deste trabalho.

## RESUMO

Com o objetivo de obter-se antocianinas em pó foram realizados neste trabalho estudos de separação, encapsulação e secagem do suco bruto de repolho roxo (*Brassica oleracea*).

O suco bruto do repolho roxo possui cerca de  $35\text{g.l}^{-1}$  de açúcares redutores, o que faz com que ocorra uma rápida deterioração do suco, além de problemas em processos subsequentes (secagem por atomização, por exemplo). Para purificação parcial do suco, duas resinas adsorventes (Sephadex LH20 e Amberlite XAD7) foram estudadas através de cinéticas e isotermas de sorção.

Dentre as duas resinas estudadas, a Amberlite XAD7 mostrou-se mais eficiente, nos processos de separação corante-açúcar e de recuperação do corante. A interação resina-corante parece ser química, com entalpia de adsorção de  $-17,13\text{ kcal mol}^{-1}$ . A cinética é bem descrita por uma equação empírica de pseudo-segunda ordem.

Um estudo de encapsulamento do extrato parcialmente purificado foi realizado, e maltodextrina e goma arábica foram utilizadas como material de parede. Somente a goma arábica formou cápsulas enquanto que a maltodextrina atua apenas como excipiente. As emulsões foram secas por atomização e a qualidade do pó obtido foi testada. Isotermas de adsorção de umidade mostraram que o aumento do teor de material de parede na mistura diminui a higrocapacidade do pó corante seco, e que a goma arábica produz um pó mais estável a altas umidades relativas. O aumento da quantidade de maltodextrina diminui o poder de coloração da antocianina de forma não linear; a goma arábica aumenta a absorbância, porém esta pode ser devida à existência de turbidez e escurecimento da solução de corante.

## ABSTRACT

In this work it was studied the separation, encapsulation and drying of anthocyanins from red cabbage (*Brassica oleracea*).

Red cabbage juice deteriorates quickly and this process is accelerated by sugars present in solution. To prevent fermentation and facilitate drying, sugars (about 35 g.l<sup>-1</sup>) must be extracted. Besides fermentation and production of sulfur derivatives gives a bad odour. To make a partial purification of the juice, two absorbent resins were studied: Sephadex LH20 e Amberlite XAD7. Kinetic and isotherm were developed.

Amberlite XAD7 was the best medium to separate colorant-sugar, and it gives a better colorant recuperation. Interactions between resin and colorant seems be a chemisorption: sorption entalpy found was  $-17,13 \text{ kcal mol}^{-1}$ , and sorption kinetics was well described by a pseudo-second ordem equation.

Maltodextrin and arabic gum were used to encapsulate the colorant. Capsules in aqueous media were observed only in arabic gum solution. Maltodextrin acts as an excipient.

The quality of dried powder was tested. Humidity adsorption isotherm showed that increasing wall material content in the mixture, dried colorant higrocapacity decreases and that arabic gum produces a more stable powder at higher relative humidity. For the coloring power, increasing maltodextrin content anthocyanin colorant power decreases in a non linear way. On the other hand, increasing arabic gum content, absorbancy rises, probably due to the existence of an observed turbidity and darkness of dissolved colorant in a solution form.

## SIMBOLOGIA

<b>A</b>	absorbância
<b>a<sub>w</sub></b>	atividade de água
<b>b</b>	parâmetro de afinidade de Langmuir ( $L^3M^{-1}$ )
<b>Bi</b>	Biot de massa
<b>C</b>	constante de Guggenheim
<b>C<sub>e</sub></b>	concentração na fase líquida no equilíbrio ( $M.L^{-3}$ )
<b>C<sub>i</sub></b>	concentração de corante na fase líquida no interior dos poros da partícula ( $ML^{-3}$ )
<b>C(t)</b>	concentração na fase líquida ( $M.L^{-3}$ )
<b><math>\bar{C}(t)</math></b>	concentração média na fase líquida ( $ML^{-3}$ )
<b>C<sub>s</sub>(t)</b>	concentração na superfície da partícula ( $M.L^{-3}$ )
<b>C<sup>∞</sup>(t)</b>	concentração global na fase líquida externa à partícula no tempo ( $ML^{-3}$ )
<b>D<sub>ef</sub></b>	coeficiente de difusividade efetiva ( $L^2.T$ )
<b>F</b>	fator de diluição
<b>H<sub>i</sub></b>	calor de condensação do vapor de água pura
<b>H<sub>m</sub></b>	calor de sorção da primeira camada nos sítios primários
<b>H<sub>n</sub></b>	calor de sorção das moléculas de água na multicamadas
<b>k</b>	fator de correção das propriedades das moléculas da multicamada com respeito ao volume de líquido
<b>k<sub>1</sub></b>	constante da taxa de sorção de pseudo-primeira ordem ( $T^{-1}$ )
<b>k<sub>2</sub></b>	constante da taxa de sorção de pseudo-segunda ordem ( $M.M^{-1}T^{-1}$ )
<b>k<sub>i</sub></b>	constante da taxa de difusão intraparticular ( $M.M^{-1}T^{0,5}$ )
<b>K</b>	constante da lei de Henry ( $L^3.M$ )
<b>K<sub>conv</sub></b>	coeficiente de transferência de massa no filme ( $LT^{-1}$ )
<b>K<sub>L</sub></b>	constante de equilíbrio de Langmuir ( $L^3.M^{-1}$ )
<b>n</b>	expoente da isoterma de Freundlich
<b>q<sub>e</sub></b>	quantidade de corante adsorvida no equilíbrio ( $M.M^{-1}$ )
<b>q<sub>i</sub></b>	quantidade de corante adsorvido ( $M.M^{-1}$ )
<b>q<sub>0</sub></b>	quantidade máxima de corante adsorvida no equilíbrio ( $M.M^{-1}$ )
<b>q<sub>1</sub></b>	quantidade de corante adsorvida no equilíbrio pseudo-primeira ordem ( $M.M^{-1}$ )
<b>q<sub>2</sub></b>	quantidade de corante adsorvida no equilíbrio pseudo-segunda ordem ( $M.M^{-1}$ )

<b>q<sub>t</sub></b>	quantidade adsorvida em função do tempo (M.M <sup>-1</sup> )
<b>r</b>	coordenada radial (L)
<b>R</b>	constante universal dos gases (M.L <sup>2</sup> /T <sup>2</sup> .θ.mol)
<b>R</b>	raio da partícula (L)
<b>R<sup>2</sup></b>	variância
<b>t</b>	tempo (T)
<b>T</b>	temperatura (θ)
<b>UR</b>	umidade relativa
<b>X</b>	conteúdo de umidade de equilíbrio, (M.M <sup>-1</sup> )
<b>X<sub>m</sub></b>	conteúdo de umidade da monocamada, (M.M <sup>-1</sup> )
<b>ΔH</b>	variação de entalpia (M.L.θ <sup>-2</sup> mole <sup>-1</sup> )
<b>ΔH<sub>BET</sub></b>	variação do calor de sorção, (M.L.θ <sup>-2</sup> mol <sup>-1</sup> )
<b>ρ<sub>app</sub></b>	densidade aparente (M.L <sup>-3</sup> )
<b>ρ<sub>d</sub></b>	densidade da partícula (M.L <sup>-3</sup> )
<b>ε<sub>p</sub></b>	porosidade da partícula
<b>α</b>	coeficiente de acomodação/fator de frequência=1

# ÍNDICE

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>3</b>
2.1	CORANTES NATURAIS	3
2.2	ANTOCIANINAS	3
2.2.1	<i>Estrutura química e ocorrência</i>	4
2.2.2	<i>Extração</i>	10
2.3	PROCESSO DE ADSORÇÃO PARA SEPARAÇÃO E/OU PURIFICAÇÃO	12
2.3.1	<i>Natureza da adsorção</i>	13
2.3.2	<i>Equilíbrio</i>	14
2.3.3	<i>Dinâmica de sorção</i>	16
2.3.3.1	<i>Modelagem fenomenológica</i>	17
2.3.3.2	<i>Modelagem empírica</i>	20
2.4	ENCAPSULAÇÃO	22
2.5	QUALIDADE DO PÓ ENCAPSULADO	26
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>31</b>
3.1	FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ANTOCIANINAS	31
3.2	MATÉRIA PRIMA - CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO	32
3.2.1	<i>Medida do teor de açúcares redutores</i>	33
3.2.2	<i>Determinação do potencial hidrogeniônico (pH)</i>	34
3.2.3	<i>Medida do índice de refração e teor de sólidos solúveis</i>	34
3.2.4	<i>Presença de pectinas</i>	34
3.3	AVALIAÇÃO DO TEOR DE CORANTE	35
3.4	PROCESSO DE SORÇÃO	35
3.4.1	<i>Cinéticas de sorção de corantes sobre resinas</i>	36
3.4.1.1	<i>Adsorção</i>	36
3.4.1.2	<i>Dessorção</i>	36
3.4.2	<i>Isotermas de sorção de corantes sobre resinas</i>	37
3.5	ENCAPSULAMENTO	37
3.5.1	<i>Preparação da emulsão encapsulante e preparação solução de corante encapsulado</i>	37
3.5.2	<i>Observação da formação de cápsulas</i>	37
3.6	SECAGEM DA SOLUÇÃO DE CORANTE ENCAPSULADO	38
3.7	TEOR DE UMIDADE DO CORANTE SECO	39
3.8	ISOTERMAS DE SORÇÃO DE UMIDADE	39
3.9	PODER DE COLORAÇÃO	40
3.10	MODELAGEM DO PROCESSO DE SORÇÃO	40
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>43</b>
4.1	ESTUDO DO PROCESSO DE SORÇÃO DE ANTOCIANINAS SOBRE RESINAS	43
4.1.1	<i>Caracterização da Matéria prima</i>	43

4.1.2	<i>Escolha da melhor resina para o processo de separação.....</i>	44
4.1.2.1	Cinéticas de sorção preliminares.....	44
4.1.2.2	Eficiência da separação de açúcares.....	46
4.1.2.3	Avaliação da capacidade de recuperação do corante.....	48
4.1.3	<i>Determinação da entalpia de adsorção de corante sobre resina Amberlite XAD-7.....</i>	51
4.1.4	<i>Dinâmica de sorção de corante sobre resina Amberlite XAD7.....</i>	53
4.1.4.1	Modelagem fenomenológica do processo de sorção.....	53
4.1.4.2	Modelagem empírica.....	54
4.2	<b>ENCAPSULAMENTO E QUALIDADE DAS ANTOCIANINAS PÓ PROVENIENTES DE REPOLHO ROXO, NA FORMA DE PÓ.....</b>	<b>58</b>
4.2.1	<i>Encapsulamento do corante.....</i>	<i>58</i>
4.2.2	<i>Avaliação da qualidade do pó obtido.....</i>	<i>60</i>
4.2.2.1	Avaliação da estrutura física da antocianina em pó.....	60
4.2.2.2	Avaliação da higrocapacidade da antocianina em pó.....	63
4.2.2.3	Poder de coloração.....	66
5	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>69</b>
6	<b>SUGESTÕES PARA NOVOS TRABALHOS.....</b>	<b>71</b>
7	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>72</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Desde 1856, quando o químico inglês Sir William Perkin (1838 – 1907) descobriu o primeiro corante sintético, a *malveína*, obtida por oxidação da anilina com bicromato de potássio, os fabricantes de alimentos perceberam a importância da cor para o aumento do consumo desses produtos. O impulso nas vendas fez com que a prática de colorir alimentos aumentasse de tal maneira que o aspecto toxicológico dos corantes utilizados não foi considerado. Desde 1971, a International Agency for Research on Cancer (IARC) estuda o efeito cancerígeno de substâncias no organismo humano. A partir de 1974, a preocupação com a segurança e a proteção sanitária sobre o consumo de alimentos com aditivos, tornou-se mundial. Por outro lado, a busca de sucedâneos naturais é hoje objeto de estudos por parte das grandes empresas privadas e instituições de pesquisa em todo o mundo.

Os corantes artificiais são mais utilizados por terem maior poder tintorial, maior estabilidade, maior gama de cores e serem de obtenção mais econômica. Porém, podem apresentar efeitos nocivos à saúde, como vaso-constricção, alergia, disritmia, taquicardia, além de doenças da tireóide e lesões no fígado. Muitos corantes artificiais são comprovadamente cancerígenos (Dasmaceno, 1988; Guimarães et al., 1984).

A proibição do vermelho amaranço e de alguns corantes azuis, e a restrição progressiva de muitos corantes sintéticos (FAO/OMS, FDA e Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde do Brasil) contribuíram para estimular a pesquisa de corantes naturais, não tóxicos, principalmente de origem vegetal (Cascon et al., 1984).

Atualmente, estima-se que a demanda por corantes naturais cresça de 5% a 8% ao ano, enquanto a demanda por corantes sintéticos cresce apenas 3%. (The advantages of natural colors in food products, 1999).

O repolho roxo (*Brassica oleracea*) é uma fonte rica e relativamente barata de um pigmento arroxeadado. Seu extrato apresenta poder tintorial e estabilidade superiores aos outros corantes da classe das antocianinas, em virtude de sua configuração química (Bridle & Timberlake, 1997). Seu extrato porém, apresenta substâncias sulfuradas que são extraídas juntamente com pigmentos e que lhe conferem odor desagradável (Guimarães et al., 1986). O repolho roxo possui ainda

uma quantidade significativa de açúcares redutores, o que acelera sua degradação ou causa problemas em processos seguintes como a secagem por atomização.

O objetivo geral do presente trabalho é a obtenção de um corante, antocianina, na forma de pó, a partir de repolho roxo (*Brassica oleracea*). Para tanto, foi necessário desenvolver estudos de extração do suco bruto de repolho roxo, separação dos açúcares, encapsulação e secagem. Foi iniciado um estudo sobre a qualidade do pó obtido. Nesta pesquisa, duas resinas adsorventes foram usadas Sephadex LH20 e Amberlite XAD7 para purificação parcial do suco. Um estudo aprofundado do processo de sorção, envolvendo a obtenção experimental de cinéticas e isothermas, com a respectiva modelagem do processo é apresentado. Dois materiais de parede foram testados no encapsulamento, e a qualidade do pó encapsulado foi avaliada por meio de isothermas de sorção de umidade e poder corante. Micrografias ilustram a qualidade do encapsulado e do pó obtido.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Corantes Naturais

O uso da palavra “natural” em rótulos possui atualmente grande importância econômica e sua presença na rotulagem transmite uma sensação de produto saudável e, portanto, confiável para o consumidor. Entretanto, a inocuidade de um corante deve ser confirmada, visto que nem tudo que é natural é sinônimo de inócuo à saúde humana.

Os pigmentos naturais adicionados em alimentos são derivados de diversas substâncias. Dentre eles, encontram-se as substâncias fenólicas e produtos de sua oxidação; os derivados de porfirinas, como grupo heme e clorofilas; os pigmentos escuros produzidos enzimaticamente e não enzimaticamente através da reação de Maillard; os complexos de metais pesados com proteínas ou compostos fenólicos e, ainda, os carotenóides e pigmentos relacionados (Araújo, 1995).

O número de corantes naturais disponíveis no mercado é reduzido. Dentre eles encontramos a bixina, extraído da semente da *Bixa orellana*; a curcumina, extraído de rizomas de *Curcuma long L.*; a betalaína extraída da beterraba (*Beta vulgaris rubra*); a páprica, obtida da pimenta vermelha (*Capsicum annum*); o carmin extraído do corpo de inseto seco *Dactylopius coccus* ou *Coccus catti*, vulgarmente conhecido como Cochonilha e o caramelo, corante castanho-escuro resultante do aquecimento controlado de açúcares à temperatura acima de seu ponto de fusão (Araújo, 1995).

### 2.2 Antocianinas

As antocianinas são corantes naturais solúveis em água, responsáveis pelas cores atraentes de flores, frutos e vegetais ao quais imprimem tonalidades que vão do vermelho ao violáceo e azul. Em algumas frutas, por exemplo em algumas variedades de cerejas, maçãs e ameixas, as antocianinas ocorrem nas células e na pele, mas não em toda a polpa. Outras frutas e vegetais também contêm antocianinas; dentre elas encontramos framboesas, mirtilo, uvas, morangos, pêssigo, batata roxa, rabanete, berinjela e repolho roxo. Algumas frutas têm apenas um ou dois tipos de antocianinas, enquanto outras podem ter uma mistura complexa

de 20 ou mais tipos (Penfield & Campbell, 1990). Já foram identificadas mais de 250 tipos diferentes de antocianinas, sendo elas geralmente, mais encontradas em frutas e bagos do que outras partes das plantas (Timberlake e Bridle<sup>1</sup> apud Jackman e Smith, 1992).

Por estarem presente em alimentos, esses pigmentos têm sido consumidos pelo homem desde a mais remota antiguidade sem causar aparentemente nenhum dano à saúde. O interesse por este pigmento não é somente como corante alimentício natural, mas também porque pode ser utilizado em produtos farmacêuticos, por apresentarem vários efeitos terapêuticos. Eles atuam como antiolesterol, antimutagênicos, antidiabéticos e, ainda, como antioxidante. (Meyer, 1982; Baj et al., 1983; Tsuda et al., 1994; Heinonen et al., 1998).

### 2.2.1 Estrutura química e ocorrência

Estruturalmente as antocianinas são consideradas compostos flavonóides por possuírem esqueleto de carbono  $C_6C_3C_6$  e a mesma origem biossintética de outros flavonóides (Harbone, 1967; Grisebach<sup>2</sup> apud Jackman & Smith, 1992). Diferem-se destes últimos por absorverem fortemente na região visível do espectro (Brouillard<sup>3</sup> apud Jackman & Smith, 1992).

São denominados flavonóides as várias classes de substâncias naturais que contém dois anéis aromáticos unidos por uma cadeia de três átomos de carbono. Quimicamente, as antocianinas são glicosídeos de dezesseis antocianidinas (agliconas) naturais, eles são polihidroxi e polimetoxi derivados dos sais 2-fenilbenzopirilium (flavilium), como mostra a Figura 2.1 (Jackman & Smith, 1992).

<sup>1</sup> TIMBERLAKE, C. F.; BRIDLE, P. IN:MARKAKIS, P. **Anthocyanins as Food colors**. London:Academic Press, New York. 1982. cap. 5

<sup>2</sup> GRISEBACH, H. Biosynthesis of Anthocyanins. In:MARKAKIS, P. **Anthocyanins as Food colors**. London:Academic Press, New York. 1982. cap 3.

<sup>3</sup> BROUILLARD, R IN:MARKAKIS, P. **Anthocyanins as Food colors**. London:Academic Press, New York. 1982. cap. 1

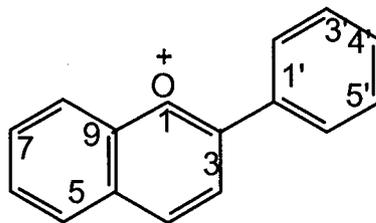


Figura 2.1- Estrutura química do núcleo flavilium (Jackman & Smith, 1992).

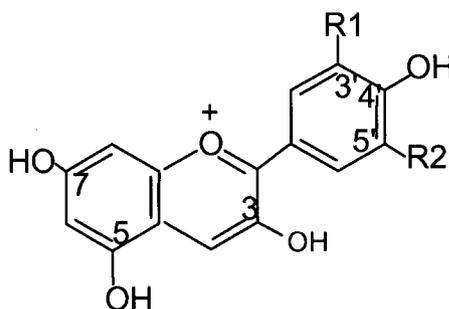


Figura 2.2- Estrutura química de uma antocianidina (Timberlake, 1980).

A cianidina é a forma de ocorrência mais comum das antocianidinas seguida pela perlagonidina, peonidina e delfinidina, petunidina e malvidina (Figura 2.2). As estruturas mais comuns apresentadas pelas antocianidinas são apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1- Antocianidinas mais comuns (Timberlake, 1980).

Aglicona	R1	R2	$\lambda_{\max}$ (nm)
Pelargonidina	H	H	520
Cianidina	OH	H	535
Peonidina	OCH <sub>3</sub>	H	532
Delfinidina	OH	OH	546
Petunidina	OCH <sub>3</sub>	OH	543
Malvidina	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	542

Antocianinas podem ser glicosiladas nas posições 3, 5, 7, 3', 4' e 5' por diferentes açúcares, mas sempre ocorre glicosilação na posição 3, o que confere à molécula maior solubilidade e estabilidade. Os açúcares mais comuns ligados à antocianinas são glucose, ramnose, galactose, arabinose, frutose e xilose. Di e trissacarídeos formados pela combinação destes monossacarídeos também podem glicosilar algumas antocianinas (Jackman & Smith, 1992). Em alguns casos, as

moléculas de açúcares são acilados pelos ácidos p-cumárico, cafeico, ferúlico, p-hidroxibenzóico, sinápico, malônico, acético, succínico, oxálico ou málico. Quando presentes, estes substituintes estão geralmente ligados ao açúcar 3 da antocianina (Harbone<sup>4</sup> apud Jackman & Smith, 1992). Os ácidos aromáticos cumáricos, caféico, ferúlico, p-hidroxibenzóico e sinápico são facilmente detectados devido a banda de absorção no espectro UV/Vis na faixa de 300-340nm. A presença de ácidos aromáticos confere maior estabilidade à molécula de antocianina que os ácidos alifáticos (Francis, 1989). Antocianinas aciladas apresentam maior estabilidade do que suas análogas não aciladas (Saito et al., 1995). O repolho roxo, segundo Idaka<sup>5</sup> apud Bridle & Timberlake (1997) possui mais de 15 tipos de antocianinas. Elas são baseadas em quatro antocianinas complexas, Cy 3-5-diglicosídeo e Cy 3-diglicosídeo acilado na posição 3- com ácidos ferúlicos, p-cumárico e ácidos sinápicos. A extensiva acilação explica a estabilidade superior e características das cores desse pigmento do repolho roxo (Bridle & Timberlake, 1997)

A metoxilação de antocianidinas acontece mais frequentemente nas posições 3' e 5' bem como nas posições 7 e 5. Nenhuma antocianina natural foi relatada em que todas as posições 3, 5, 7 e 4' fossem glicosiladas ou metoxiladas. Um grupamento hidroxila livre se agrupa a qualquer posição 5, 7 ou 4', pois são essenciais para a formação da estrutura básica quinoidal (anidro). Esta estrutura, muito importante para a pigmentação da flor e do fruto, é gerada da estrutura de um flavílium por perda do hidrogênio do ácido hidroxilado (Brouillard<sup>6</sup> apud Jackman & Smith, 1992).

A Tabela 2.2 apresenta várias antocianinas presentes em plantas comestíveis.

---

<sup>4</sup> HARBONE, J.B. *Phytoche.*, v. 3 (1964) 151-160.

<sup>5</sup> IDAKA, E. (1987, 1988) Acylated anthocyanins from red cabbage. Japanese patents.

<sup>6</sup> BROUILLARD, R In: MARKAKIS, P. **Anthocyanins as Food colors**. London: Academic Press, New York. 1982. cap. 1

Tabela 2.2 - Distribuição de antocianinas em plantas comestíveis comuns

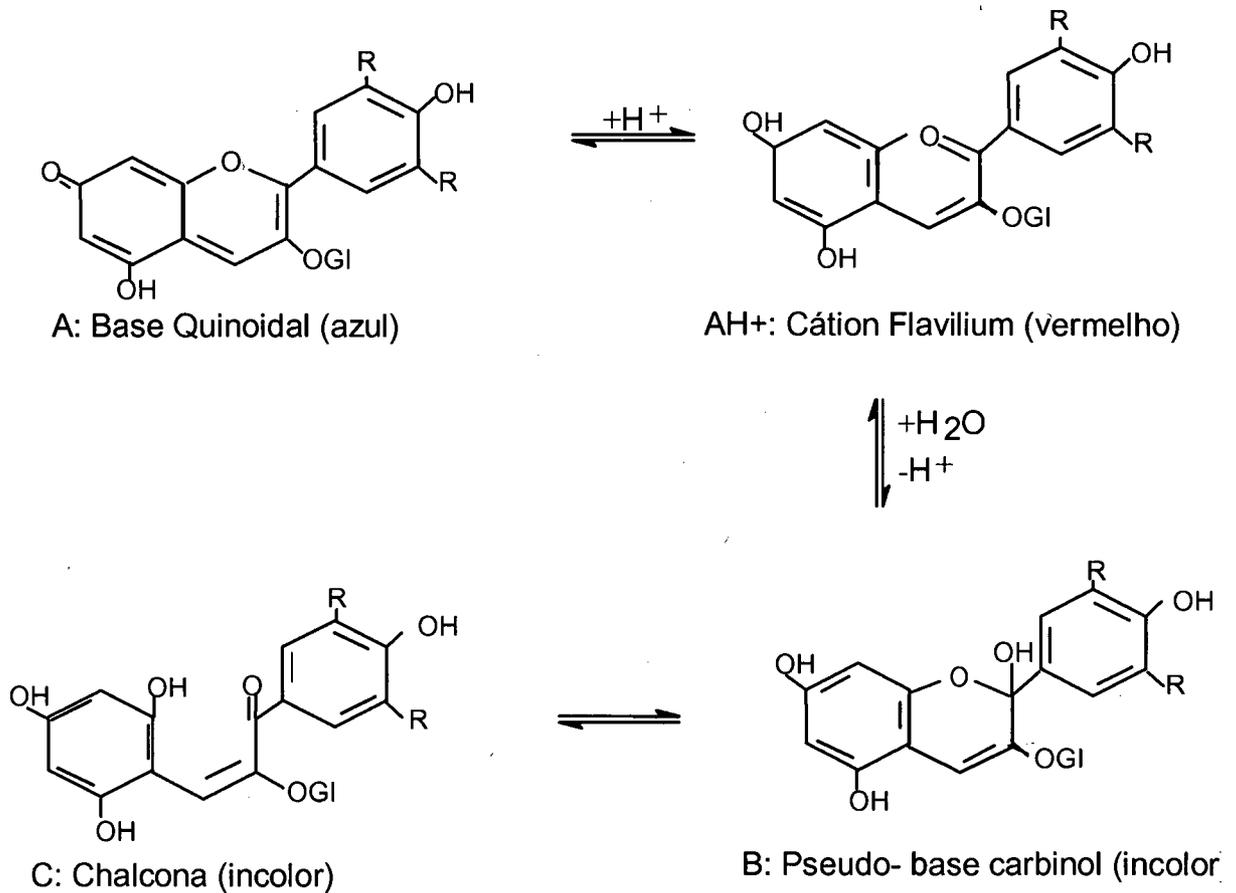
Denominação Botânica	Nome comum	Antocianinas presentes
<i>Allium cepa</i>	Cebola roxa	Cy 3-glicosídeo, 3-galactosídeo, 3-diglicosídeo e 3-laminariobiosídeo; Pn 3 glicosídeo
<i>Brassica oleracea</i>	Repolho roxo	Cy 3-soforosídeo-5-glicosídeo acilado com malonil, p-curaroil, di-p-cumaroil, feruloil, diferuloil, sinapoil e esteres de disinapoil
<i>Fragaria spp.</i>	Morango	Pg e Cy-3-glicosídeo
<i>Malus pumila</i>	Maçã	Cy-3-glicosídeo, 3-xilosídeo, 3-galactosídeo, 3- e 7-arabinosídeos; livre e acilada
<i>Mangifera indica</i>	Manga	Pn 3-galactosídeo
<i>Raphanus sativus</i>	Rabanete vermelho	Pg e Cy-3-soforosídeo-5-glicosídeo acilado com esteres p-cumárico, ferrúrico e cafeico
<i>Rubus fruticosus</i>	Amora preta	Cy 3-glicosídeo e 3-rutinosídeo, livre e acilada Mv biosídeos
<i>Vitis spp</i>	Uva	Cy, Pn, Dp, Pt e Mv mono e diglicosídeos, livre e acilada
<i>Zea mays</i>	Milho roxo	Cy, Pg e Pn 3-glicosídeos; Cy 3-galactosídeos, livre e acilada

Abreviações: Cy- cianidina; Pg- perlagonidina; Pn- peonidina; Dp- delfinidina; Pt- petunidina; Mv- malvidin (Jackman e Smith, 1992.).

As antocianinas são geralmente representadas como cátions de flavilium pois foram primeiramente isolados nesta forma em soluções ácidas fortes. Mas podemos afirmar que a antocianina é um ânion livre e representado por uma base quinoidal (Figura 2.3, Fórmula A). A Figura 2.3 também mostra outros equilíbrios químicos da antocianinas a natureza destes foi extensamente estudada e discutida por Brouillard e colaboradores (Brouillard & Dubois, 1977; Brouillard & Delaporte, 1977; Brouillard, 1988). A protonação da base quinoidal azul (A) da malvidina 3-glicosídeo nos dá o cátion flavilium vermelho(AH<sup>+</sup>), o qual pode ser hidratado a uma pseudo-base incolor (B) que existe em equilíbrio tautomérico com a chalcona (C), também incolor,

formado pela abertura do anel heterocíclico. Em uma solução aquosa ácida, podem existir estas quatro formas estruturais de antocianinas em equilíbrio entre si. A transformação de uma espécie em outra, é dependente do pH (Chen & Hrazdina, 1981).

Figura 2.3 - Transformação estrutural das antocianinas com o pH. Malvidina 3-glicosídeo.



Ramos et al. (2000) mostraram essa mudança de coloração com o pH utilizando extrato bruto de *Solanum nigrum* L (maria preta), variando a acidez do meio, obtiveram uma escala de pH que varia de 2(vermelho) a 12(amarelo) como pode ser visualizado na Figura 2.4.



Figura 2.4 - Fotografia da escala de cores obtida por Ramos et al. (2000), utilizando extrato bruto de *Solanum nigrum* L (maria preta) em diferentes valores de pH (2-vermelho, 4-rosa, 6-incolor, 8-azul, 10-verde, 12-amarelo).

A densidade ótica também é influenciada pelo pH, Sondheimer & Kertesz (1948) mostraram em uma diminuição de pH de 3,5 para 2 a absorbância a 500 nm, expressa em densidade ótica aumenta mais do que o dobro. Esse efeito do pH na absorbância pode ser observado na Figura 2.5.

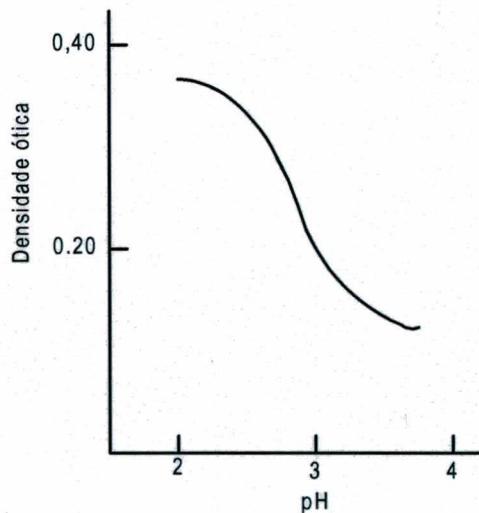


Figura 2.5 - Efeito do pH na absorção de antocianinas de morango à concentração constante e medidas a 500nm (Sondheimer & Kertesz, 1948)

### 2.2.2 Extração

O meio mais tradicional e comum de extração de antocianinas envolve maceração em solvente de baixo ponto de ebulição que contenha uma pequena concentração de ácido mineral (Jackman & Smith, 1992).

Guimarães et al. (1986) ao comparar diversos solventes extratores pelo processo de imersão seguido de percolação na obtenção de antocianinas de repolho roxo constataram que água acidificada (HCl 0,05N) é mais eficiente do que etanol acidificado (HCl 1,5N) e do que SO<sub>2</sub> em água.

Fossen & Andersen (1998) extraíram antocianinas de flores de *Phragmites australis* com 1% de TFA em MeOH a 5°C, e em 1999 extraíram antocianinas de *Nynphaea caerulea* com 5% de ácido acético em MeOH.

Bronnum-Hansen & Hansen (1983) extraíram antocianinas da polpa de *Sambucus nigra* L. (elderberry - baga de sabugueiro) por maceração durante 2 minutos com ácido hidrocloreto 0,1M.

Andersen (1985) macerou *Vaccinium vitis-idaea* L. (cowberry - mirtilo vermelho) com etanol acidificado com 1% de ácido hidrocloreto concentrado. Francis & Andersen (1984) utilizaram o mesmo solvente extrator para extrair antocianinas de *Ribes nigrum* L. (European blackcurrants - groselha preta).

Água foi utilizada para extrair antocianinas de morangos, ruibarbo e framboesa por Wroslstad & Struthers em 1971.

Enocianinas (antocianinas de uva) são extraídas na França, por um processo contínuo em contra corrente com 0,2% de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) em água a 80°C (Bridle & Timberlake, 1997).

Shi et al (1992a) extraíram antocianinas de batata doce (*Ipomoea batatas*) com 1% HCl em metanol em ebulição.

Rodríguez-Saona et al. (1999) extraíram, pelo processo de obtenção de suco, antocianinas de rabanete e batata vermelha. Kraemer-Schafhalter et al. (1998) aplicaram o mesmo método para obtenção de antocianinas de black chokeberry (*Aronia melanocarpa* var Nero).

Segundo Markakis<sup>7</sup> apud Jackman & Smith, (1992) nenhum dos sistemas de solventes usados com o propósito de extração são específicos para antocianinas. A

---

<sup>7</sup> MARKAKIS, P. **Anthocyanins as Food Colors**. London: Academic Press. 1982. 263p.

possibilidade de haver materiais estranhos ou outras substâncias polifenólicas pode influenciar nas análises de identificação e/ou na estabilidade dos pigmentos

A Tabela 2.3 apresenta uma lista de solventes utilizados no processo de extração de antocianinas e seus respectivos pesquisadores.

Tabela 2.3 - Lista dos solventes polares utilizados no processo de extração de antocianinas por diversos pesquisadores

Solvente extrator	Autores
solução de 3% de ácido trifluoracético (TFA) em água (v/v)	Baublis et al. (1994)
água destilada - temperatura ambiente	Sapers et al. (1985) e Drabent et al.(1999)
água:HCl (0,05N) (1:10 v/v)	Guimarães et al. (1986)
1% ácido clorídrico em etanol (p/v)	Cascon et al. (1984) e Oszmianski et al. (1988)
1% ácido trifluoracético (TFA) em metanol	Fossen e Andersen (1998) e Torskangerpoll et al. (1999)
5% ácido acético em metanol	Andersen e Fossen (1995) e Fossen et al. (1999)
0,2% ácido clorídrico em metanol	Fossen et al. (1998)
0,1% ácido clorídrico em metanol	Hoshino et al (1980) e Lu et al. (1992)
15% ácido acético em metanol	Lewis et al (1995)
Metanol-ácido acético-água (9:1:10)	Lu et al. (1992)
1% ácido hidrocloreico em metanol	Francis e Andersen (1984)
1% ácido clorídrico em metanol	Lee e Hong (1992)
1% ácido hidrocloreico em etanol (v/v)	Andersen (1985)
0,5M ácido cítrico em metanol	Fossen et al. (1998)
ácido hidrocloreico 0,1M	Bronnun-Hansen e Hansen (1983)

### 2.3 Processo de adsorção para separação e purificação

O processo de adsorção de corantes é muito estudado e aplicado à remoção de corantes de águas residuárias. Estudos recentes, como o de Moreira et al. (2001), estudaram, através da termodinâmica e cinética, a remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas. Os resultados mostraram que este carvão é eficiente e que a taxa de adsorção é governada pela difusão interna. Meshko et al. (2001) estudaram cinética e termodinamicamente a adsorção de dois corantes básicos sobre carvão ativado granular e zeólita natural. As isotermas mostraram que o carvão tem maior capacidade de adsorção destes corantes do que a zeólita. Yeh & Thomas (1995) fizeram um estudo cinético da remoção da cor (Vermelho Disperso, 60) de resíduos têxteis usando carvão ativado em pó como adsorvente.

Sobre antocianinas pouco foi o material encontrado sobre a purificação com o objetivo de se obter um extrato livre de algum componente indesejável. A purificação por adsorção-dessorção é um método relativamente simples para separar materiais indesejáveis, de antocianinas. Este processo foi estudado por Kraemer-Schafhalter et al. (1998) para purificar extrato antociânico de "*Aronia melanocarpa* var Nero". Dezesesseis materiais foram testados como fase sólida em escala laboratorial. Um extrato livre de açúcares, ácidos e proteínas foi obtido, sendo que os materiais que apresentaram melhores resultados foram Serdolit PAD IV e Amberlite XAD-7.

Em geral, os estudos de separação de antocianinas são feitos com o objetivo de separar e identificar cada antocianina presente no extrato. Para tanto a purificação de antocianinas é conduzida por técnicas cromatográficas, especialmente pela cromatografia em papel, (Yoshitama, 1981; Bridle et al., 1984; Jackman et al., 1987; Terahara et al., 1988, 1989; Shi et al., 1992a) uma microtécnica muito útil na separação de antocianinas individuais e na realização da análise qualitativa dos mesmos em função dos tempos de retenção ( $R_F$ ) e cores apresentadas (Collins et al., 1997).

Outras técnicas alternativas de cromatografias foram extensivamente estudadas. Fossen et al. (1999), Hoshino et al. (1980), Andersen & Fossen (1995) e Shi et al. (1992a) estudaram a separação e purificação por Cromatografia de camada delgada (TLC). A Cromatografia em coluna aberta foi aplicada a

quantidades maiores, com a utilização de diversos adsorventes tais como Sephadex LH-20 (Fossen et al., 1999; Drabent et al., 1999), Amberlite XAD-7 (Baublis et al., 1994; Fossen et al., 1999; Naito et al., 1998; Torskangerpoll et al., 1999), Sílica C<sub>18</sub> (Lewis et al., 1995), Amberlite CG-50 (Teh & Francis, 1988; Shi et al., 1992b), Polivinilpirrolidona (PVP) (Wrolstad & Struthers, 1971; Lin & Hilton, 1980), Alumina (Lin & Hilton, 1980), Dowex 50W-X4 (Trevisan et al., 1972) e Duolite ES-861 (Shi et al., 1992b).

Francis & Andersen (1984) estudaram a cromatografia contra corrente e que foi utilizada por Andersen (1985) na separação de antocianinas de *Vaccinium vitis-idaea* L. (Cowberry - mirtilo vermelho).

A cromatografia gasosa (Bobbio & Scamparini, 1982; Price 1995) e a separação por eletroforese (Lin & Hilton, 1980; Bloor et al., 1998) de antocianinas, assim como as outras técnicas citadas pela maioria dos autores não apresentam poder de resolução que supere a cromatografia em papel.

Atualmente, a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) semipreparativa, vem se destacando como um processo rápido e eficiente para separar e isolar pigmentos antociânicos do extrato bruto. Fossen e co-autores (1998) usaram HPLC para separar antocianinas de flores de *Nymphaea x marliacea* (water lily - lírio d'água), enquanto Shi et al. (1992a) purificaram antocianinas de *Tradescantia* e de batatas doces (*Ipomoea batatas*).

### 2.3.1 Natureza da adsorção

A adsorção pode ser de natureza química ou física. A adsorção física ou fisissorção é um fenômeno reversível, que envolve forças de Van der Waals, que são relativamente fracas e geralmente fáceis de serem revertidas. Os valores do calor desprendido são normalmente de 2 a 10 kcal mol<sup>-1</sup> (Masel, 1951). A adsorção física pode dar origem à adsorção de múltiplas camadas, sendo que os calores dependem mais da natureza da solução do que do sólido adsorvente.

Por outro lado a adsorção química (ou quimissorção) é um fenômeno que ocorre por forças químicas que conduzem ligações que são eletrostáticas ou que envolvam compartilhamento de elétrons. Os valores do calor de adsorção são de 15 a 100 kcal.mol<sup>-1</sup> (Masel, 1951), que são comparáveis aos calores de reações químicas normais. A adsorção química ocorre apenas em uma camada, mas é possível que depois se dê adicionalmente adsorção física.

### 2.3.2 Equilíbrio

O tempo necessário e o comportamento do sistema quando no equilíbrio pode ser melhor compreendido através do estudo de cinéticas e isotermas de sorção.

As isotermas de sorção são curvas de concentração de soluto adsorvido sobre uma fase sólida em função da concentração do soluto dissolvido na fase fluida a uma determinada temperatura. Dos diversos modelos teóricos e empíricos que descrevem isotermas de sorção os mais usados são os de Langmuir e de Freundlich.

#### a) Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir foi desenvolvida para adsorção em monocamada numa superfície que contém um número finito de sítios idênticos de adsorção (Langmuir<sup>8</sup> apud Topallar, 1998). O modelo de Langmuir (Equação 2.1) é o mais utilizado em aplicações catalíticas devido a sua simplicidade. É também bastante utilizado para descrever a termodinâmica da adsorção de corantes sobre adsorventes porosos (Soares, 1998; Asfour et al., 1985).

$$q_e = \frac{q_0 \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (2.1)$$

onde  $q_e$  ( $M \cdot M^{-1}$ ) é a quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio;  $C_e$  ( $M \cdot L^{-3}$ ) é a concentração de equilíbrio de adsorbato na fase líquida,  $q_0$  ( $M \cdot M^{-1}$ ) representa a massa correspondente a uma monocamada de soluto adsorvido e  $b$  ( $L^3 M^{-1}$ ) é o parâmetro de afinidade. A Equação (2.1) pode ser convertida a uma forma linear para determinação das constantes  $q_0$  e  $b$ .

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 \cdot b} + \frac{C_e}{q_0} \quad (2.2)$$

Sendo que  $q_0$  está relacionada com a constante de equilíbrio de Langmuir,  $K_L$ , de acordo com a equação 2.3:

<sup>8</sup> LANGMUIR, I. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 38, 2221, 1916.

$$K_L = q_0 b \quad (2.3)$$

A constante de equilíbrio  $K_L$  pode ser usada para determinar a entalpia de adsorção,  $\Delta H$ , através da equação de Clausius-Clapeyron

$$K_L = A \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (2.4)$$

Valores negativos de  $\Delta H$  indicam que calor é liberado durante o processo de adsorção e valores positivos do calor de adsorção indicam que calor é consumido das vizinhanças.

Na maioria dos processos de adsorção existe desprendimento de calor, e portanto variação de entalpia ( $\Delta H$ ) negativa. A necessidade de que  $\Delta H$  seja negativo, é consequência, em geral, do fato de que a entropia da camada adsorvida é menor que a da solução.

#### b) Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich, dada pela Equação 2.5 considera a adsorção em multicamadas e é útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas. Em muitos casos fornece uma representação do equilíbrio de adsorção de um único soluto melhor que a isoterma de Langmuir (Fritz e Schlunder, 1981).

$$q_e = K_F C_e^n \quad (2.5)$$

onde  $q_e$  ( $M.M^{-1}$ ) é a quantidade adsorvida na fase sólida,  $C_e$  ( $M.L^{-3}$ ) a concentração na fase líquida no equilíbrio, sendo  $K_F$  e  $n$  os parâmetros empíricos de Freundlich.

A desvantagem desta isoterma empírica é que ela não se reduz à Lei de Henry a concentrações próximas de zero (Fritz e Schlunder, 1981) e sua aplicabilidade é restrita a um intervalo de concentração limitado. O expoente  $n$  dá uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de  $n$  menores do que 1 indicam a tendência do soluto de migrar para o sólido e valores de  $n$  maiores

que 1 indicam a tendência do soluto de permanecer na fase líquida (Freundlich<sup>9</sup> apud Perry, 1980).

A Equação (2.5) pode ser linearizada usando uma expressão logarítmica onde o expoente  $n$  e a constante  $K_F$  podem ser determinados a partir dos coeficientes angulares e lineares.

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e \quad (2.6)$$

### 2.3.3 Dinâmica de sorção

Todo sistema passa por uma fase de transição até que o equilíbrio seja estabelecido. Nesta fase a velocidade na qual as substâncias são removidas da fase líquida para a fase sólida é um fenômeno importante quando avaliamos a eficácia do adsorvente nos processos de separação. A taxa de adsorção representa a combinação de efeitos de difusão através da camada laminar do fluido que circunvizinha a matriz sólida, difusão intraparticular e adsorção na superfície no interior dos poros. Muitas soluções matemáticas que descrevem perfis e/ou históricos de concentração são limitadas para o caso especial em que somente um destes fenômenos controla a taxa de adsorção completa.

A sequência de etapas individuais do mecanismo de adsorção em sólido porosos é a seguinte:

- i- transporte das moléculas do fluido até a camada limite;
- ii - movimento das moléculas do fluido através da camada limite e adsorção nos sítios superficiais externos;
- iii - migração das moléculas do fluido dentro dos poros, e;
- iv - interação das moléculas do fluido com sítios disponíveis na superfície interna.

Uma ou mais destas etapas pode controlar a velocidade na qual as moléculas do fluido são adsorvidas e a quantidade adsorvida na partícula sólida. A baixa velocidade de agitação, a resistência na camada limite será significativa e a etapa ii será importante no processo controlador da velocidade.

A quantidade adsorvida,  $q_i$  ( $M.M^{-1}$ ) pode ser descrita de uma maneira fenomenológica (p.e. modelo de filme e poro) ou de uma maneira empírica. Ho & McKay, 1998 e Wu et al., 2001 aplicaram três modelos empíricos. Estes modelos

<sup>9</sup> FREUNDLICH, Colloid and capillary chemistry, Dutton, New York. Trinomial, **Advan. Chem. Eng.**, v. 2,

são conhecidos como modelo de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e o modelo de difusão intraparticular.

### 2.3.3.1 Modelagem fenomenológica

#### Modelo de difusão no filme e poro

O modelo de difusão no filme e poro baseia-se no modelo de transferência de massa do núcleo não reagido e foi proposto por Levenspiel (Levenspiel<sup>10</sup> apud Walker e Weatherley, 1999). Neste modelo uma reação começa na superfície da partícula, formando uma zona não reagida cujo limite se move em direção ao centro, com uma velocidade característica da reação (Figura 2.6). Então, durante o tempo total de reação há um núcleo não reagido, diminuindo de tamanho à medida que a reação se processa. A concentração diminui de  $C(t)$  no seio do fluido para  $C_s(t)$  na superfície da partícula. Isto é causado pela resistência externa no filme, cuja magnitude é dada pelo o coeficiente de transferência de massa  $K_{conv}$ . A concentração superficial  $C_s(t)$  diminui até zero em um ponto  $r_f$  no interior da partícula devido à resistência interna, e que pode ser avaliada utilizando  $D_{ef}$ , a difusividade efetiva. A frente de reação se move para o centro da partícula a uma concentração bem definida e velocidade variável. Portanto, a taxa de adsorção é calculada utilizando uma combinação de dois parâmetros de transferência de massa,  $K_{conv}$  e  $D_{ef}$ , podendo-se descrever a partir disto o perfil da curva de concentração (Yeh e Thomas, 1995).

---

p. 157, 1958.

<sup>10</sup> LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. Wiley, New York, 1962

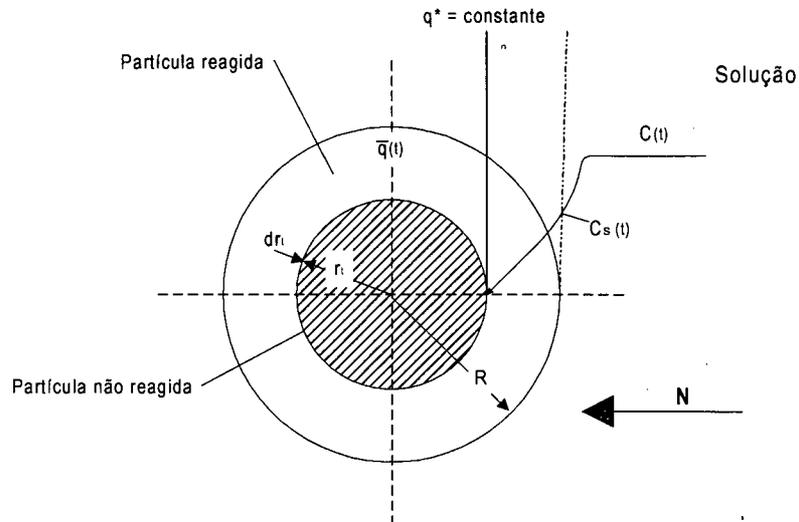


Figura 2.6 Perfil de concentração no sólido, adaptado de Yeh e Thomas (1995)

Para a construção do modelo, algumas suposições foram feitas:

- i - A transferência de massa para a superfície do adsorvente é governada pelo modelo da camada limite caracterizado pelo coeficiente de transferência de massa,  $K_{conv}$ .
- ii - O adsorvente é feito de material poroso onde o soluto deve difundir-se.
- iii - As partículas de adsorvente são esféricas e com tamanho uniforme.

O processo de transporte para o modelo pode ser desenvolvido para um sistema de adsorção através das equações:

a) O balanço global de massa na fase líquida

$$\frac{dC_b}{dt} = -\frac{3.W.K_{conv}}{\rho_{app}.R.V} (C_b - C_i)|_{r=R} \quad (2.7)$$

com a condição inicial

$$C_b = C_0 \text{ para } t = 0, \forall r \quad (2.8)$$

onde

$C_b$  é a concentração na fase líquida no seio do líquido ( $M.L^{-3}$ );

$C_i$  é a concentração no líquido aderido a superfície da partícula ( $M.L^{-3}$ );

$R$  é o raio da partícula (L);

$K_{conv}$  é o coeficiente de transferência de massa no filme ( $L.T^{-1}$ );

$V$  é o volume da solução ( $L^3$ );

$\rho_{app}$  é densidade aparente da partícula ( $M.L^{-3}$ );

$W$  é a massa total de adsorvente ( $M$ );

A Equação 2.7 nos diz que a variação da concentração no seio líquido com o tempo é uma função da diferença entre a concentração do líquido e da partícula, sendo que a velocidade desta variação é controlada pela convecção de massa, quantidade e tamanho da partícula e volume de líquido.

b) Balanço de massa no interior da partícula

O balanço de massa dentro da partícula é descrito pela Equação 2.9:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{ef} \left( \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) - \rho_{app} \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (2.9)$$

Com as seguintes condições :

$$\text{Inicial para } t = 0; \quad C_i = 0, \quad \forall r \quad (2.10)$$

$$\text{para } r = 0; \quad \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0, \quad \forall t \quad (2.11)$$

$$\text{para } r = R; \quad \frac{\partial C_i}{\partial r} = \frac{K_{conv}}{D_{ef}} (C_i - C_b) \quad (2.12)$$

$$\forall r; \quad q_i = f(C_i)$$

onde  $q_i$  ( $M.M^{-1}$ ) é a quantidade de soluto adsorvida na partícula relativa à massa de adsorvente,  $r$  é a posição radial ( $L$ ),  $t$  é o tempo ( $T$ ),  $D_{ef}$  ( $L^2.T^{-1}$ ) é o coeficiente de difusão efetiva,  $\varepsilon_p$  é a porosidade da partícula. Devemos notar que

$$\rho_{app} q_i = (\rho_{app} q - \varepsilon_p C_i)$$

A Equação 2.9 diz que à medida que o soluto é transportado por difusão através dos poros da partícula (1º termo do lado direito da equação) e se acumula sobre a superfície interna da mesma (2º termo do lado direito da equação), a concentração de soluto no volume líquido diminui com o tempo (termo do lado esquerdo da Equação 2.9).

Parte da solução da Equação 2.9 pode ser obtida com a ajuda da condição inicial, que diz que no tempo  $t = 0$  a partícula está isenta de soluto (Equação 2.10), e de duas condições de contorno: uma condição de mínimo em  $r=0$  (Equação 2.11), e outra que diz que existe uma resistência à transferência de massa na camada limite que circunda a partícula, sendo esta resistência dada por  $K_{conv}$  (Equação 2.12).

### 2.3.3.2 Modelagem empírica

Os modelos empíricos para cálculo de  $q_i$  são apresentados a seguir

a) Taxa de sorção segundo uma cinética de quimissorção de pseudo primeira ordem

A equação de Lagergren (Lagergren<sup>11</sup> apud Ho & McKay, 1998, 1999) foi a primeira equação proposta para taxa de sorção de um sistema sólido/líquido, baseada na capacidade do sólido. A equação de Lagergren é uma das equações mais usadas para a taxa de sorção de soluto em solução líquida. Ela é dada por:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_1 - q_t) \quad (2.13)$$

onde  $k_1$  é a constante da taxa de sorção de pseudo-primeira ordem,  $q_1$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio e  $q_t$  é a quantidade adsorvida em função do tempo.

Integrando a Equação 2.13 nos limites de  $t = 0$  até  $t = t$ , e de  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$ , temos:

$$\log(q_1 - q_t) = \log(q_1) - \frac{k_1}{2.303} \cdot t \quad (2.14)$$

$q_1$  é o valor experimental dado pela cinética quando  $t = \infty$ . Quando  $\log(q_1 - q_t)$  for igual ao coeficiente linear da Equação (2.14), temos uma cinética de primeira ordem verdadeira. Se for diferente, e descrever bem os resultados, é uma cinética de pseudo-primeira ordem. Neste último caso,  $k$  será uma função da concentração, o

que não ocorre com uma cinética de primeira ordem verdadeira, onde  $k$  é uma constante.

b) Taxa de sorção segundo uma cinética de pseudo-segunda ordem

Uma equação de pseudo segunda ordem baseada na capacidade de adsorção no equilíbrio pode ser expressa na forma (Ho & McKay, 1998)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_2 - q_t)^2 \quad (2.15)$$

onde  $q_2$  é a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio ( $M.M^{-1}$ ) e  $k_2$  é a taxa constante de adsorção de pseudo segunda ordem ( $M.M^{-1}T^{-1}$ ). Integrando nos mesmos limites que para a Equação 2.13, temos

$$\frac{1}{(q_2 - q_t)} = \frac{1}{q_2} + k_2 t \quad (2.16)$$

A Equação 2.16 pode ser rearranjada na seguinte forma:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad (2.17)$$

O gráfico de  $t/q$  em função de  $t$  deve ser testada para obtenção dos parâmetros  $q_2$  e  $k_{eq2}$ . Novamente, do mesmo modo que para  $q_1$ ,  $q_2$  obtido pelo coeficiente angular da reta deve ser igual ao valor obtido experimentalmente quando  $t = \infty$ , para que este modelo seja adequado (Ho & McKay, 1998).

Os dois modelos apresentados acima representam uma adsorção química dependente do tempo. A etapa limitante do processo pode ser consequência de um mecanismo de difusão intraparticular muito lento, sendo a etapa de sorção, sobre a superfície interna, um processo instantâneo.

Neste caso, a sorção seria dada por uma solução simplificada.

---

<sup>11</sup> LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, v. 24, n. 4, p 1-39, 1898.

c) Sorção controlada pela difusão intraparticular

Considera-se que um transporte difusivo pode ser dado por

$$q_t = k_i t^{0,5} \quad (2.18)$$

onde  $k_i$  é constante da taxa de difusão intraparticular, e é um coeficiente de transferência de massa que engloba difusão efetiva, dimensões e características físicas da partícula.

## 2.4 Encapsulação

As antocianinas, são geralmente substâncias termo e foto sensíveis, susceptíveis à oxidação. Encontrando-se frequentemente na forma líquida quando em condições ambiente, estão expostas ao contato com outras substâncias e o meio externo, o que as leva à degradação com relativa facilidade.

A necessidade de conservação destes pigmentos tem incentivado o desenvolvimento de novas pesquisas neste setor. As duas formas mais importantes de conservação do pigmento são encapsulação e adição de antioxidantes.

A encapsulação tem se tornado uma forma atrativa de transformar alimentos sensíveis, nas formas líquidas e gasosas em materiais de fácil manuseio e de maior estabilidade, liberando o conteúdo apenas no momento adequado.

Na área de alimentos, os estudos foram iniciados nos anos 60 pelo Instituto de Pesquisas Southwest (Estados Unidos), com a encapsulação de óleos essenciais para prevenir a oxidação, a perda de substâncias voláteis e controlar a liberação do aroma. Além dos aromas, a aplicação dessa tecnologia estendeu-se a aditivos naturais e ingredientes tais como corantes, temperos, acidulantes, vitaminas e minerais. A técnica da encapsulação protege esses ingredientes contra perdas nutricionais e preserva ou mascara cor e sabores (inibindo a reação com outros materiais), além de incorporar aos alimentos mecanismos de controle da liberação de certos componentes (Ré, 2000).

A encapsulação é um processo que consiste em revestir, com uma fina camada, pequenas partículas sólidas ou gotículas de líquidos puros, soluções ou

dispersões, afim de, primeiramente, preservar esse material e, em seguida, permitir a liberação controlada de seu conteúdo sob condições específicas (Shahidi & Han, 1993). Quando o tamanho da cápsula é menor do que 5000 $\mu$ m, elas são geralmente classificadas como microcápsulas e o processo é chamado microencapsulação (Anandaraman & Reineccius, 1980)

O processo de encapsulação envolve a formulação de uma emulsão constituída por agentes encapsulantes e encapsulado, seguida por uma homogeneização, onde ocorrerá uma formação de um complexo entre estes. As cápsulas podem ter diâmetros que variam de unidades de micrômetros até milímetros, e ainda apresentar diversas formas, dependendo dos materiais e métodos usados para sua obtenção.

As técnicas e processos de microencapsulação abrangem várias áreas científicas distintas, incluindo química dos colóides, físico-química, química dos polímeros e materiais, e ainda tecnologias de suspensão e secagem.

Existem vários métodos para produção de microcápsulas. A escolha do mais adequado é feita dependendo da solubilidade do material do núcleo e do constituinte da casca; do tamanho de cápsula desejado, da espessura e da permeabilidade ideal da membrana, bem como da taxa e forma ideais de liberação.

Os processos de microencapsulação podem ser classificados em químicos e mecânicos, a saber:

- **processos químicos:** coacervação, incompatibilidade polímero-polímero, polimerização interfacial em interfaces líquido-líquido, polimerização in situ, evaporação de solvente, extrusão com bocal submerso.

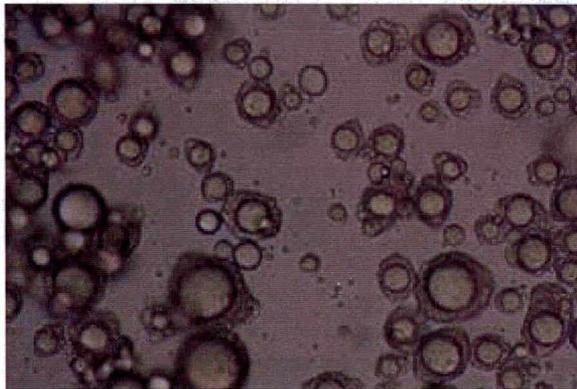
- **processos mecânicos:** atomização (spray drying), leiteo fluidizado, polimerização interfacial em interfaces sólido-gás ou líquido-gás, extrusão com centrifugação, extrusão ou gotejamento em um banho de dessolvatação, separação por suspensão rotacional (spinning disk).

Dentre os diferentes métodos, o 'spray drying' é o método de encapsulação mais comum usado na indústria alimentícia por ser econômico, flexível e contínuo (Dziezak, 1988). O material a ser seco em 'spray dryer' é geralmente uma emulsão (ou dispersão) no qual a fase dispersa é a substância a ser encapsulada e a fase contínua é uma solução aquosa do material de parede (ou agente encapsulante). Quando a água (ou solvente) é evaporado, o agente encapsulante forma uma parede sem junção em torno do material encapsulado. Muitos estudos de

encapsulação têm sido feitos aplicando a técnica de atomização (Sankarikutty et al., 1988; O'Boyle et al., 1992; Wagner & Warthesen, 1995; Sheu & Rosenberg, 1995, 1998; Yoshii et al., 2001).

A etapa de preparo da emulsão é de extrema importância no processo de encapsulação e envolve a escolha da matriz encapsulante, da proporção de cada constituinte e das condições apropriadas para a obtenção de uma fase dispersa na granulometria desejada (intensidade e tempo de agitação mecânica). A Figura 2.7 apresenta uma fotografia em microscópio ótico de cápsulas em emulsão, conseguimos perceber claramente o limite entre as cápsulas e a solução.

Figura 2.7 - Fotografia de cápsulas em emulsão (Souza, 2001)



A escolha da matriz encapsulante exerce um papel determinante quanto às propriedades funcionais das microcápsulas, resultando em uma melhor ou pior retenção do produto a ser encapsulado (Silva & Ré, 1996). Segundo Onimaru et al. 1996, a viscosidade da emulsão exerce influência significativa na capacidade de retenção do encapsulado no interior da microcápsula.

Vários materiais são geralmente utilizados como agentes encapsulantes: amido e seus derivados (amido modificado, ciclodextrina, maltodextrina), proteínas (proteínas do soro de leite, gelatinas), gomas (goma arábica, alginatos, carragenas), lipídios (fosfolipídios, lipossomas) ou combinações entre esses agentes.

A goma arábica tem sido o tradicional polímero natural utilizado na microencapsulação (Leahy et al., 1983), provavelmente por apresentar boa formação de filme e capacidade de retenção do encapsulado (Sankarikutty, 1988), além de favorecer a estabilidade das emulsões e fornecer proteção efetiva contra oxidação (Bhandari et al, 1992). Porém O'Boyle, 1992, mostrou que a goma arábica utilizada como único agente encapsulante não é apropriado, por não fornecer uma coloração aceitável, para encapsular Dinitrosil Ferrohemochromo (DNFH), pigmento

responsável pela familiar coloração rosa e vermelha dada pelo nitrito em carnes curadas.

A maltodextrina é muito utilizada devido ao seu baixo custo, mas é considerada ineficiente por muitos pesquisadores quando utilizada como único agente encapsulante (Sankarikutty, 1988, O'Boyle et al, 1992). No entanto, apresentou resultados promissores em combinação com  $\beta$ -ciclodextrina, ou com ambos,  $\beta$ -ciclodextrina e goma arábica (O'Boyle et al, 1992). A mistura de goma arábica e maltodextrina apresentou-se efetiva na microencapsulação de óleo de Cardamomo (Sankarikutty et al, 1988).

Contudo, houveram casos onde a maltodextrina mostrou ser ótimo agente encapsulante (tanto pura como combinada com outros agentes encapsulantes). Verificou-se que a maltodextrina com alta D.E. (dextrose equivalente) é melhor encapsulante do que maltodextrina com baixo D.E. (O'Boyle et al, 1992; Wagner & Wathesen, 1995; Sheu & Rosenberg, 1995).

Outro agente encapsulante muito usado é o Capsul, um amido modificado, no qual foi acrescentado um componente lipofílico (succinato de octanil), que aumenta a capacidade e a estabilidade da emulsão. Outra substância obtida a partir do amido, que também é muito adequada para encapsulação, é a ciclodextrina que tem a particularidade de possuir uma estrutura fracamente polar no interior do anel. Como consequência, em solução aquosa as moléculas de água no interior do anel são facilmente substituídas por moléculas apolares ou de menor polaridade que a água, formando estruturas que são energeticamente mais estáveis, e podem ser isoladas por cristalização ou secagem, (Shahidi & Pegg, 1991; Smith & Bell, 1986). Podem ser ainda citados outros agentes encapsulantes como lipossomas (de la Mazza et al., 1992; de la Mazza e Parra, 1994), lecitina de soja (Silva e Ré, 1996; Hardas et al., 2000), proteína de soro de leite (Rosenberg & Sheu, 1996).

Pouco ou quase nada foi encontrado na literatura aberta a respeito de encapsulação de corantes, particularmente com respeito às antocianinas. Alguns artigos se referem a uma melhora da estabilidade de pigmentos (Rayner, 1993; Wagner & Warthesen, 1995; The advantages of natural colors in food products, 1999; Humeau et al., 2000). O'Boyle et al., 1992 mostraram que  $\beta$ -ciclodextrina sozinha ou combinada com amido modificado (N-Lok™ Goma arábica e maltodextrina D.E.'s 4 e 25 é eficaz na microencapsulação de Dinitrosil

Ferrohemochromo (DNFH) aumentando o tempo de prateleira e a estabilidade à luz. Wagner & Warthesen (1995) encapsularam por secagem em spray dryer, carotenos com amido hidrolizado de DE's 4, 15 25 e 36,5 e observou que o amido de maior DE proporcionou uma maior retenção de  $\alpha$  - e  $\beta$ -caroteno, aumentando o tempo de prateleira de 70 a 220 vezes comparado com o suco de cenoura seco em spray dryer. Selim et al. (2000) utilizaram a técnica de liofilização para encapsular carotenóide de açafrão utilizando Pullulan IP20 e dois tipos de PVP (polivinilpirrolidona) 40 e 360 como materiais de parede. O PVP 40 mostrou-se mais efetivo no aumento de estabilidade nas condições de estocagem estudadas.

Dangles et al. (1992) relatam o efeito de anti-copigmentação da adição de  $\beta$ -ciclodextrina em antocianinas o que foi confirmado por Caramenz (1999) que estudou a encapsulação de antocianinas de *Hibiscus sabdriffa* L. e mostrou que a  $\beta$ -ciclodextrina acelera a degradação de antocianinas em níveis consideráveis.

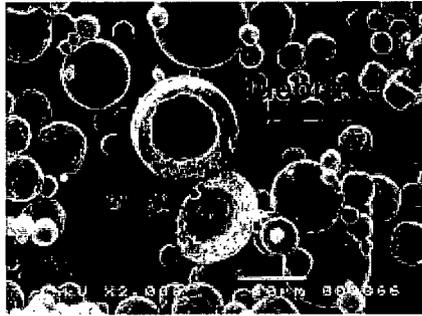
## 2.5 Qualidade do pó encapsulado

A qualidade do encapsulamento é geralmente verificada através de microscopia eletrônica de varredura (Rosenberg et al., 1985; Sankarikutty et al., 1988; O'Boyle et al., 1992; Islas et al., 1999; Hogan et al., 2001). A Figura 2.8 mostra micrografias eletrônicas de varredura de óleo de soja encapsulado por spray dryer utilizando caseinato de sódio (Na Cas) e carboidratos com DE 28 feitas por Hogan et al. (2001). Na Figura 2.8 observam-se cápsulas de formato esférico, sem retrações ou quebras. A Figura 2.9 mostra micrografias feitas por Rosenberg, et al. (1985). Em 2.9a observamos cápsulas com fendas e retrações, na Figura 2.9b notamos apenas as retrações. Segundo O'Boyle et al. (1992) um revestimento funcional não deve ter poros quebras ou fendas, mas deve ser levemente murcha.

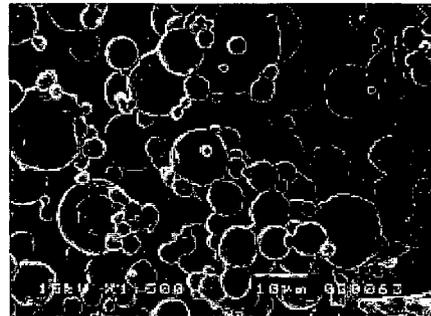
A eficiência do encapsulamento pode ser também estudada através de cinéticas de degradação do encapsulado. Wagner & Warthesen (1995) estudaram a estabilidade de cápsulas de carotenos frente à luz e à temperatura; Selim et al. (2000) estudaram a degradação de carotenóides medindo a concentração ao longo do tempo em atmosferas com diferentes atividades de água, à 35°C.

Outro método que pode ser aplicado à produtos encapsulados em forma de pó é o levantamento de isotermas de sorção de umidade, técnica geralmente utilizada para levantamento de características de produtos desidratados (Alves et al.,

2000; Pena et al., 2000). Essa técnica foi aplicada por Ascheri (1999) no estudo das características de adsorção de água e estabilidade de microcápsulas de óleo essencial de laranja na seleção de material de parede.



(a)

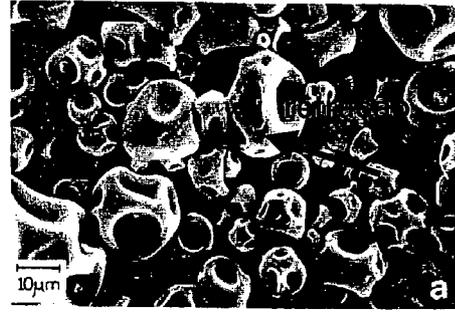


(b)

Figura 2.8 - Micrografias eletrônicas de óleo de soja encapsulado por atomização utilizando caseinato de sódio (Na Cas) e carboidratos com DE 28 feitas por Hogan et al.(2001).



(a)



(b)

Figura 2.9 - Micrografias eletrônicas de metilantranilato feitas por Rosenberg et al. (1985).

As isotermas de sorção representam graficamente a dependência da atividade de água com o conteúdo de umidade de matérias alimentícias a temperaturas e pressões definidas, e são normalmente determinadas experimentalmente. Elas podem ser de adsorção ou de dessorção, segundo a determinação da umidade do produto tenha sido feita ao longo de um processo de umidificação ou de secagem.

A relação existente entre a água e os outros componentes de um produto define a sua higrocapacidade. Este comportamento é muito marcante nos produtos alimentícios e torna-se uma característica fundamental pois influencia os processos

de manuseio, processamento, estocagem e consumo de materiais biológicos (Labuza, 1968)

Através da construção de isotermas de sorção de umidade, pode-se resolver numerosos problemas de processamento e estocagem de alimentos e produtos alimentícios, entre os quais: predição de tempo de secagem, da vida de prateleira em uma determinada embalagem e dos requisitos básicos necessários para que se possa embalar um produto, podendo-se ainda caracterizar um produto, no equilíbrio, quando o mesmo é constituído por componentes de atividade de água ( $a_w$ ) diferentes (Pena et al., 2000). As isotermas permitem ainda a determinação do valor da monocamada de água ligada ao alimento. De acordo com Teixeira Neto (1987) não se deve retirar água em quantidade inferior àquela da monocamada, pois parece ser este o limite abaixo do qual se inicia uma série de reações químicas indesejáveis no alimento, além de representar a região a partir da qual haveria um dispêndio maior de energia para a eliminação da água residual do alimento.

Experimentalmente, as isotermas de sorção são determinadas colocando-se uma amostra do produto estudado em potes herméticos com umidade relativa conhecida e constante, e aguardando-se equilíbrio.

A umidade relativa do ar nos potes herméticos a serem colocados em equilíbrio com a amostra é obtida com o emprego de soluções saturadas de sais, ácidos ou glicerol. As soluções saturadas de sais, constituindo-se num sistema de três fases (vapor-líquido-sólido) exercem pressões parciais de vapor d'água constantes e independentes de um aumento de líquido no sistema desde que a solução permaneça saturada.

A aplicação de modelos matemáticos na predição das isotermas de sorção são de fundamental importância, pois com poucos pontos experimentais pode-se construir uma isoterma, a qual pode ser facilmente interpolada ou extrapolada para obtenção de pontos nas regiões de baixas e altas  $a_w$ . Pontos extremos são, em geral, de difícil determinação experimental, pois a baixas  $a_w$  temos limitações dos higrômetros; a altas  $a_w$ , o desenvolvimento de fungos (Rockland, 1957).

Embora um grande número de equações teóricas, empíricas e semi-empíricas, tenham sido propostos para o cálculo da umidade de equilíbrio, segundo Brooker et al.<sup>12</sup> apud Prado et al. (1999) nenhuma equação teórica é ainda capaz de

---

<sup>12</sup> BROOKER, D. B.; ARKEMA, F. W. B.; HALL, C. W. Drying cereal grains, Connecticut, The AVI Publishing Company, Inc., 265p., 1974.

prever exatamente a umidade de equilíbrio de produtos agrícolas em uma ampla faixa de temperatura e umidade relativa.

Prado et al. (1999) avaliaram diferentes modelos matemáticos para determinação de isoterma de sorção de tâmaras e concluiu que os modelos de GAB e BET foram os que se ajustaram melhor para as curvas de sorção a 60°C, 70°C e 80°C.

Modelos bi e tri paramétricos foram estudados por Pena et al (2000) na predição de isotermas de sorção de umidade do guaraná em pó obtido em 'spray dryer'. Entre os modelos testados, os que apresentaram melhores resultados nos ajustes foram as tri-paramétricas de GAB, BET modificada e Anderson, e as equações bi-paramétricas de Handersen e Oswin.

Alves et al. (2000) utilizou o modelo de Halsey para predizer as curvas de sorção, na caracterização de café solúvel, com o objetivo de estimar a vida útil em novas embalagens plásticas.

A equação de BET (Brunauer et al<sup>13</sup>. apud Santin, 1996) é o modelo mais conhecido e usado, fornecendo um bom ajuste dos dados para uma grande variedade de alimentos situado na região de  $0,05 < a_w < 0,45$ , sendo expressa da seguinte forma:

$$\frac{a_w}{(1-a_w)X} = \frac{1}{X_m C} + \frac{C-1}{X_m C} a_w \quad (2.19)$$

onde  $a_w$  é a atividade de água

X o conteúdo de umidade de equilíbrio, (M.M<sup>-1</sup>)

$X_m$  o conteúdo de umidade da monocamada, (M.M<sup>-1</sup>)

$C = \text{constante} = \alpha \exp\left(\frac{\Delta H_{BET}}{RT}\right)$

R = constante universal dos gases, (ML<sup>2</sup>.θ<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>T<sup>-2</sup>)

T = temperatura, (θ)

$\alpha$  = coeficiente de acomodação/fator de frequência=1

$\Delta H_{BET}$  = variação do calor de sorção, (M.L.θ<sup>-2</sup> mol<sup>-1</sup>)

<sup>13</sup> Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal Am. Chem. Society, v. 60, p. 309-319, feb., 1938.

O conteúdo de umidade correspondente à monocamada teórica de água adsorvida, de acordo com a teoria de BET, deve representar uma quantidade mínima desejável de água, bem como uma quantidade máxima permissível (Salwin, 1963). Deve também inibir interações entre grupos polares adjacentes, preservando assim suas propriedades hidrofílicas e facilitando a reidratação.

A equação de GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer) (Equação 2.20), tri-paramétrica, é um refinamento das teorias de BET e Langmuir e tem sido sugerida por muitos pesquisadores (Schär & Rüegg, 1985; Ascheri, 1999; Prado et al., 1999; Pena et al., 2000).

$$\frac{X}{X_m} = \frac{C.k.a_w}{(1 - k.a_w)(1 - k.a_w + C.k.a_w)} \quad (2.20)$$

onde

C é a constante de Guggenheim:  $C = c' \exp\left[\frac{(H_l - H_m)}{RT}\right]$

$c'$  = coeficiente de ordem um

$k$  é o fator de correção das propriedades das moléculas da multicamada com respeito ao volume de líquido:  $k = k' \exp(H_l - H_n)/RT$

$H_l$  = calor de condensação do vapor de água pura

$H_m$  = calor de sorção da primeira camada nos sítios primários

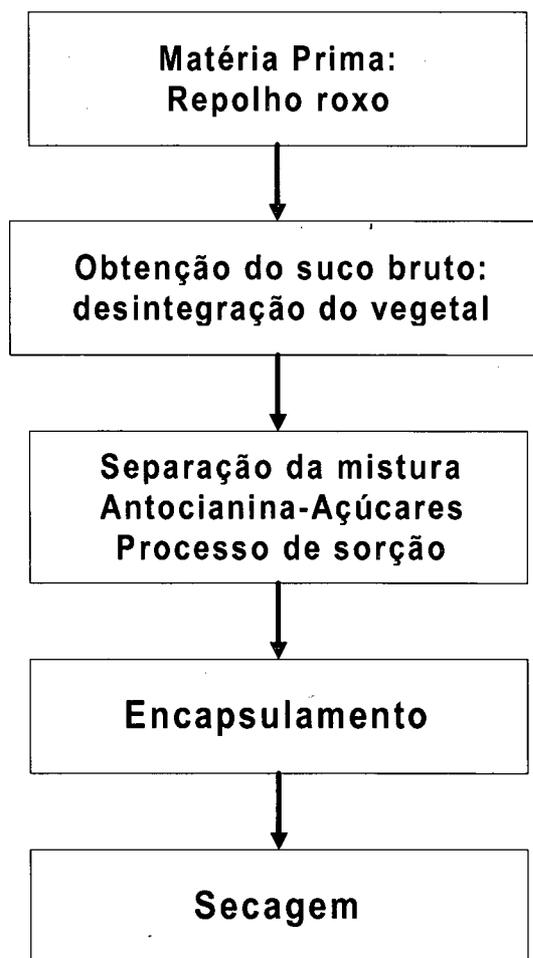
$H_n$  = calor de sorção das moléculas de água na multicamadas

Este modelo fornece uma boa descrição para uma grande variedade de isotermas de alimentos na faixa de atividade de água de 0 a 0,90. A determinação dos parâmetros da equação de GAB pode ser feita diretamente através de regressão não-linear.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este item aborda uma explanação do procedimento para obtenção do corante em pó a partir do vegetal "in natura", e uma descrição dos métodos de análise utilizados para atingir este objetivo, nas diferentes etapas do processo.

#### 3.1 Fluxograma do processo de obtenção de antocianinas



O repolho roxo "in natura", adquirido no mercado local foi lavado, picado e passado em centrífuga caseira (marca Walita, modelo RI 6728) para a obtenção do suco bruto. A seguir, este suco foi filtrado em funil de fundo sinterizado e

centrifugado a 5000 rpm por 20 minutos, a 15°C (Centrifuga Sigma 4K15) para a retirada de partículas em suspensão.

Este material foi caracterizado segundo análises apresentadas no item 3.2.1 e o teor de antocianinas determinado através do método descrito no item 3.3.

A purificação parcial do suco bruto, cujo objetivo foi a separação da mistura antocianinas-açúcares, consistiu em adsorver o corante sobre resina, lavar e dessorver usando etanol 70% acidificado com 0,7% de ácido cítrico. O teor de açúcares antes e depois do processo de sorção foi determinado pelo método do DNS, segundo descrito no item 3.2.1.1.

A determinação dos tempos e materiais mais adequado para este processo foi determinado por meio de cinéticas e isotermas de sorção, utilizando diferentes materiais, conforme explicado nos itens 3.4.1 e 3.4.2.

O extrato parcialmente purificado foi concentrado em rotavapor a 40°C (Giusti e Wrolstad, 1996 e Renault et al, 1997). A seguir diferentes emulsões dos diferentes materiais de parede foram adicionados a este concentrado (item 3.5.1), sendo seguida de agitação, sob vácuo, em agitador magnético. A avaliação da encapsulação foi feita por microscopia ótica, no Laboratório de Abelhas do Departamento de Biologia (Beg).

As emulsões assim preparadas foram atomizadas e secas em spray dryer (escala piloto, marca APV, modelo PSD 52) com capacidade de evaporação 9,3 Kg/h, na empresa 2 Rodas Industrial. As temperaturas de entrada e de saída do secador foram fixadas a  $180 \pm 5^\circ\text{C}$  e  $80 \pm 5^\circ\text{C}$ , respectivamente.

As amostras obtidas foram pesadas e armazenadas em sacos plásticos.

O material seco foi avaliado quanto à sua qualidade por meio de microscopia eletrônica de varredura (LabMat EMC-CTC), por isotermas de sorção de umidade (item 3.6) e poder de coloração (Dantas, 2001c).

### **3.2 *Matéria Prima - Caracterização do Extrato.***

Para caracterização do extrato de repolho roxo foram realizadas análises de acidez eletrométrica (pH), teor de sólidos solúveis (graus Brix), teor de açúcares redutores e pectinas segundo os métodos descritos abaixo. Estas medidas foram realizadas juntamente com Dantas (2001).

### 3.2.1 Medida do teor de açúcares redutores.

A dosagem de açúcares redutores foi feita pelo método do ácido 3-5 dinitrosalicílico (DNS), segundo método descrito por Miller (1959), e transcrito a seguir:

a) Preparação do reagente DNS: 300 g de tartarato duplo de sódio e potássio e 16 g de NaOH são dissolvidos em água destilada. Aos poucos são adicionados 10 g de ácido dinitrosalicílico. Esta solução é aquecida se necessário. Posteriormente o volume é completado a 1 litro com água destilada.

b) Elaboração da curva de calibração do teor de açúcares: a um volume de 200 $\mu$ L de glicose a diferentes concentrações (g.l<sup>-1</sup>) são adicionados 200  $\mu$ L de reativo DNS. A mistura é levada à ebulição, durante 15 minutos, em banho-maria. Após o resfriamento em banho de gelo, adiciona-se 2 ml de água destilada. Um tempo de 15 minutos é necessário para que a amostra seja estabilizada à temperatura ambiente. A leitura espectrofotométrica é realizada a 540 nm tendo como referência um branco de água destilada. A Figura 3.1 mostra uma curva de calibração obtida para a absorbância (540 nm) em função da concentração de glicose (g.l<sup>-1</sup>). A equação obtida foi:

$$C = (2,082.A - 0.01978).F \quad R^2=0,9918 \quad (3.1)$$

onde:

C= concentração de glicose (g.l<sup>-1</sup>)

A= absorbância

F= fator de diluição

c) Medida do teor de açúcares na amostra: procedeu-se do mesmo modelo que exposto em b), porém substituindo os teores de glicose de concentração previamente conhecida por amostras (extrato de repolho roxo) previamente diluído conforme necessário para leitura.

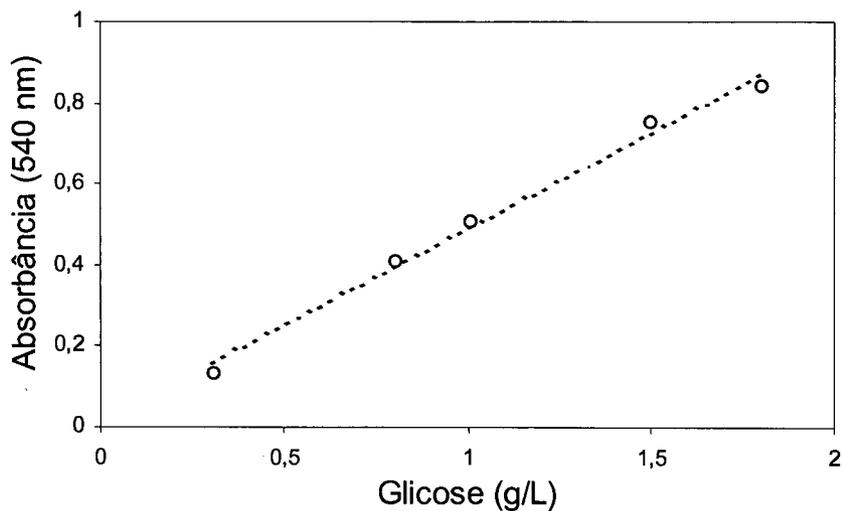


Figura 3.1 - Curva de calibração de glicose para determinação de teor de açúcares redutores.

### 3.2.2 Determinação do potencial hidrogeniônico (pH).

O pH foi medido diretamente do extrato de repolho, in natura e condicionado a diferentes pHs, com pHmetro de mesa (marca Quimis, modelo Q400A) (Instituto Adolfo Lutz, 1985).

### 3.2.3 Medida do índice de refração e teor de sólidos solúveis.

Transferiu-se 1 a 2 gotas do extrato livre da polpa, para o prisma do refratômetro (marca Bausch e Lomb). Quando a temperatura da amostra e do aparelho atingiram o equilíbrio, os sólidos solúveis (° Brix) e o índice de refração foram lidos diretamente das escalas do aparelho (Instituto Adolfo Lutz, 1985).

### 3.2.4 Presença de pectinas

Pectinas são componentes que na presença de açúcares e ácidos apresentam a tendência à formação de gel. A prova qualitativa de pectinas foi feita adicionando-se em um béquer 30g da amostra (suco), a 200 ml de água, que foram aquecidos em banho-maria e filtrados.

À uma alíquota do filtrado Foi adicionado uma solução de permanganato de potássio a 0,25% mantido em ebulição Uma cor intensa com fluorescência esverdeada é a indicação da presença de pectinas (Instituto Adolfo Lutz, 1985).

### 3.3 Avaliação do teor de corante

A medida do teor de antocianinas nas amostras foi realizada em espectrofotômetro a comprimento de onda de 550 nm, a pH 3, condições estas adaptadas do método de Sondheime & Kertesz (1948) para as condições do presente trabalho. Esta concentração foi medida e expressa em mg de corante/100 ml de solução, tendo como referência a curva de calibração preparada com corante sintético Vermelho Congo. Para leitura, as amostras foram diluídas com água destilada e solução tampão de McIlvaine (Moritta & Viegas 1995) quando necessário.

As curvas padrões foram obtidas dissolvendo-se o corante vermelho congo em solução 0,01N de carbonato de cálcio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) para obtenção de uma solução 20 mg/100ml. Sucessivas diluições foram realizadas com carbonato de cálcio para obtenção das concentrações de 2,0, 1,0 e 0,5mg/100ml. As absorvâncias para estas soluções foram obtidas a 500nm, e uma regressão linear foi ajustada. Os valores dos coeficientes de correlação  $R^2$  para as curvas de calibração obtidos foram maiores que 0,99.

### 3.4 Processo de Sorção

A separação da mistura corante-açúcares presentes do suco de repolho roxo foi feita utilizando-se processos de sorção do corante sobre as resinas Amberlite XAD-7 e Sephadex LH-20, cujas características são descritas nas Tabelas 3.1 e 3.2.

Tabela 3.1 - Características da resina Amberlite XAD-7

Propriedades	
Matriz	Polimérica inter cruzada alifática macroreticular
Forma física	Pérolas brancas translúcidas
Embalagem	655g/l
Peso específico	1,06 a 1,08
Tamanho de partícula	
Tamanho médio harmônico	0,56-0,71mm
Coefficiente de uniformidade	$\leq 2,0$
Finos	$< 0,3000 \text{ mm}: 7,0\% \text{ max}$
Grossos	$> 1,18 \text{ mm}: 8\% \text{ max}$
Área superficial	$\geq 380 \text{ m}^2/\text{g}$
Porosidade	$\geq 0,50 \text{ ml/ml}$

Tabela 3.2 - Características da resina Sephadex LH20

Propriedades	
Limite exclusão	4-5kD (depende do solvente)
Matriz	Dextrana gel inter cruzada hidroxipropilada
Forma física	Esférica, porosa
Tamanho de partícula (seco)	18-111 $\mu$ m
Diâmetro médio (seco)	70 $\mu$ m
Escoamento máximo linear	720 cm/h
Volume aproximado do leito (solvente água)	4,0 a 4,4 ml/g de pó seco

O processo de sorção foi realizado em batelada e envolveu adsorção, lavagem do líquido intersticial dos grãos de resina e dessorção. Os tempos necessários para atingir o equilíbrio foram determinados pelas cinéticas de sorção. Uma vez determinados esses tempos, procedeu-se à obtenção das isotermas.

### 3.4.1 Cinéticas de sorção de corantes sobre resinas

#### 3.4.1.1 Adsorção

Uma massa definida de adsorvente foi pesada em uma balança analítica com precisão  $10^{-3}$  g. O adsorvente foi preparado por imersão em água destilada por um período de doze horas. Após esse período, a água foi escoada e a cada tubo de ensaio foram adicionados 4 ml de suco de repolho roxo de concentração pré-determinada.

Os tubos foram agitados em vórtex e após intervalos de tempo regulares, as soluções foram filtradas e a concentração do corante determinada espectrofotometricamente (item 3.3). Os ensaios cinéticos foram realizados à temperatura ambiente.

#### 3.4.1.2 Dessorção

Para os testes de dessorção foi realizada uma adsorção prévia até a saturação da resina. Procedeu-se, então, à dessorção com solvente orgânico (álcool etílico acidificado com 0,7% de ácido cítrico), utilizando-se as mesmas condições ambientais descritas acima.

### 3.4.2 *Isotermas de sorção de corantes sobre resinas*

As isotermas de sorção foram obtidas pela mistura de diferentes massas de adsorvente em diferentes volumes de suco de repolho, afim de se obter variações da relação massa/volume.

As isotermas de adsorção foram obtidas pela medida da concentração do corante após um tempo de contato suficientemente longo para que o sistema atingisse o equilíbrio, com posterior filtração das soluções. O tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio foi determinado a partir dos ensaios cinéticos descritos em 3.4.1.

Do mesmo modo que para as cinéticas, as isotermas de dessorção foram realizadas após uma adsorção prévia até a saturação da resina. A dessorção foi elaborada com solvente orgânico (álcool etílico acidificado a 0,7%) e utilizando as mesmas condições ambientais descritas no parágrafo acima.

## 3.5 *Encapsulamento*

Como agentes encapsulantes foram usados maltodextrina DE 30 (marca Lorenz) e goma arábica, grau farmacêutico.

### 3.5.1 *Preparação da emulsão encapsulante e preparação solução de corante encapsulado*

Para obtenção da emulsão com corante, os materiais de parede estudados (quantidade definida na Tabela 3.3) foi previamente hidratado usando 50ml de solução tampão (pH 3 e 5) e posteriormente misturado à solução de corante sendo agitado sob vácuo em agitador magnético por dois diferentes intervalos de tempo.

### 3.5.2 *Observação da formação de cápsulas*

Para observação da formação de cápsulas foi utilizado um planejamento experimental parcial, que é um conjunto de técnicas freqüentemente utilizadas em estudos de processos para investigações qualitativas ou quantitativas (Barros Neto *et al*, 1996). No processo de encapsulamento foram avaliadas 7 variáveis, cujos níveis codificados (- e +) estão apresentados na Tabela 3.3 juntamente com as respectivas siglas de cada fator.

Um planejamento experimental parcial  $2_{III}^{7-4}$  foi elaborado como mostra a Tabela 3.4. As geratrizes utilizadas foram I=GA.MD; I=GA.C; I=MD.C; I=GA.MD.C.A.

A resposta analisada foi a formação de cápsulas, avaliadas em microscópio ótico (marca Olympus, modelo CH 40).

Tabela 3.3 - Códigos e níveis dos fatores

FATOR	CÓDIGO	NÍVEIS	
		-	+
Goma arábica (g)	GA	0	20
Maltodextrina (g)	MD	0	20
Corante (ml)	C	30	60
pH	pH	5	3
Temperatura(°C)	T	30	60
Tempo de hidratação (h)	t	2	12
Tempo de agitação (h)	A	1	2

Tabela 3.4 - Matriz do planejamento experimental fracionário  $2_{III}^{7-4}$  para o ensaio de encapsulamento do corante.

Ensaio	GA	MD	C	pH	T	t	A	Resposta
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	
2	1	-1	-1	-1	-1	1	1	
3	-1	1	-1	-1	1	-1	1	
4	1	1	-1	1	-1	-1	-1	
5	-1	-1	1	1	-1	-1	1	
6	1	-1	1	-1	1	-1	-1	
7	-1	1	1	-1	-1	1	-1	
8	1	1	1	1	1	1	1	

O volume final de solução para encapsulação foi sempre 100ml, sendo que aos volumes de corante (30 e 60 ml) acima foram adicionados solução tampão pH 3 ou 5 para completar 100ml.

### 3.6 Secagem da solução de corante encapsulado

Independente da observação da formação ou não de cápsulas, amostras contendo GA, MD e ainda mistura destes dois materiais de parede foram secas em 'spray dryer'. As condições de operação foram de  $180^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  do ar de entrada e  $80^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  do ar de secagem na saída, como já foram descritas anteriormente no item 3.1.

O teor de umidade dos diferentes pós foram analisados segundo descrito a seguir.

### 3.7 Teor de umidade do corante seco

O conteúdo de umidade nas diversas amostras foi determinado em estufa à vácuo (25 inHg), a  $70^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  por 48 horas até peso constante, quantificada em balança analítica de precisão  $10^{-3}\text{g}$ .

### 3.8 Isotermas de sorção de umidade

A isoterma de adsorção fornece informações sobre a maior ou menor facilidade de remoção de água do produto. Esta remoção depende de sua pressão parcial de vapor, e está relacionada à energia de ligação da água presente neste produto.

O método utilizado para a obtenção das isotermas de sorção de umidade emprega dessecadores que proporcionam, por meio de soluções salinas supersaturadas em ambiente fechado, uma atmosfera com umidade relativa constante. Os valores das umidades relativas para os diferentes sais (Rockland, 1960) são mostrados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Relação de sais utilizados e suas respectivas umidades relativas em função da temperatura.

Sais	UR(%) para a T(°C)				
	15	20	25	30	35
Hidróxido de potássio (KOH)	10	9	8	7	6
Acetato de potássio (KCH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> )	24	23	23	23	23
Cloreto de Magnésio (MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O)	33	33	33	32	32
Carbonato de potássio (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O)	45	44	43	42	41
Nitrato de magnésio (Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O)	53	52	52	52	51
Nitrito de sódio (NaNO <sub>2</sub> )	-	66	65	63	62
Cloreto de sódio (NaCl)	75	75	75	75	75
Sulfato de Amônio ((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	79	79	79	79	79
Cloreto de potássio (KCl)	87	86	86	84	84
Sulfato de potássio (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	97	97	97	97	96

Amostras com cerca de 1g, pesadas em balança analítica com precisão  $10^{-3}\text{g}$ .

Foram colocadas em dessecadores, contendo diferentes umidades relativas. Estes recipientes foram mantidos em estufa, à temperatura controlada de  $30,0 \pm 3,0$  °C. As amostras foram pesadas a cada 48 horas até atingirem peso constante. Foi observado visualmente o surgimento de qualquer alteração física nos pós em observação.

Os dados experimentais da isoterma de sorção foram ajustados, através de regressão não-linear para o modelo de GAB (Equação 2.9).

### **3.9 Poder de coloração**

O poder de coloração do pó encapsulado seco foi obtido por Dantas (2001c) através de diluição de 2g de amostra, constituídas de diferentes concentrações de material de parede (5%, 10%, 25% e 40% de maltodextrina, 40% de goma arábica e 40% de goma arábica+maltodextrina (1:1 p/p)) em balões volumétricos de 100ml. Soluções aquosas com  $20,0 \text{ g.l}^{-1}$  foram obtidas. A absorbância destas soluções foram então lidas em espectrofotometro a 550nm. A concentração foi determinada conforme item 3.3.

A verificação da linearidade do aumento da concentração com o aumento da concentração de corante foi determinada usando-se o pó com 10% de Maltodextrina, a diluições do corante de 8, 10, 12 e  $20 \text{ g.l}^{-1}$ . Obteve-se uma reta com  $R^2 = 0.9997$ .

### **3.10 Modelagem do processo de sorção**

Um modelo matemático, tendo como base o modelo de filme e poro foi utilizado para descrever o processo de sorção.

As hipóteses consideradas no presente modelo são:

- 1) As partículas são rígidas, homogêneas, de porosidade e tamanho uniformes e esféricas;
- 2) O coeficiente de difusão intraparticular é suposto constante e é dado por um  $D_{ef}$ ;
- 3) A resistência externa do filme junto da partícula será considerada constante durante o processo, utilizando-se para isto um modelo convectivo de transferência de massa com a introdução de um coeficiente  $K_{conv}$ ;
- 4) A fase líquida externa à partícula é uma mistura ideal (corante+solvente), de forma a se poder utilizar uma concentração global representativa da mesma;
- 5) As isotermas de sorção serão modeladas segundo Freundlich ou Langmuir conforme o melhor ajuste aos pontos experimentais;

6) A concentração do meio varia como uma função do tempo, sendo o potencial de transferência de massa na superfície da partícula um valor instantâneo.

Fazendo um balanço de massa diferencial na partícula esférica, temos

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho_d \frac{\partial q_i}{\partial t} = D_{ef} \varepsilon_p \left( \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) \quad (3.2)$$

onde: condição inicial: para  $t=0$  ;  $C_i=0$  ,  $\forall z$

Condições de contorno:

No centro da partícula:  $r=0$  ;  $\frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \quad \forall t$

Na superfície:  $r=R$  ;  $\frac{\partial C_i}{\partial r} = \frac{K_{conv}}{D_{ef}} (C^\infty(t) - C_i) \quad \forall t$

onde:  $\varepsilon_p$  = porosidade da partícula;

$C_i$  = concentração de corante na fase líquida no interior dos poros da partícula ( $ML^{-3}$ )

$\rho_d$  = densidade da partícula ( $M.L^{-3}$ );

$q_i$  = concentração de corante na fase sólida ( $M.M^{-1}$ );

$D_{ef}$  = coeficiente de difusão efetivo ( $L^2.T^{-1}$ );

$T$  = tempo (T);

$r$  = coordenada radial (L);

$R$  = raio da partícula (L);

$K_{conv}$  = coeficiente convectivo de transferência de massa ( $L.T^{-1}$ );

$C^\infty(t)$  = concentração global na fase líquida externa à partícula no tempo ( $ML^{-3}$ );

O termo de consumo de corante utiliza isotermas de sorção, podendo ser descrita tanto por Freundlich como por Langmuir.

a) Freundlich

$$q_i = kC_i^n$$

$k$  e  $n$  = constantes do modelo a serem ajustados aos dados experimentais;

onde,

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = knC_i^{n-1} \frac{\partial C_i}{\partial t}$$

b) Lagmuir

$$q_i = \frac{q_0 b C_i}{1 + b C_i}$$

sendo  $q_0$  = quantidade máxima adsorvida na fase sólida ( $M.M^{-1}$ ) e  $\frac{1}{b}$  a constante de equilíbrio;  $q_0$  e  $b$  são também ajustados aos dados experimentais e

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{q_0 b}{(1 + b C_i)^2} \frac{\partial C_i}{\partial t};$$

Como os resultados experimentais de concentração na fase líquida fora da partícula, ao longo do tempo, são obtidos na forma de uma concentração média, o modelo deve expressar seus resultados segundo uma concentração média calculada a partir da integração dos perfis de concentração no interior da partícula,  $\bar{C}(t)$ .

Para o modelo de Freundlich:

$$\bar{C}(t) = C_0^\infty - \frac{3}{R^3} \int_0^R (\varepsilon_p + \rho_d kn C_i^{n-1}(t)) C_i(t) r^2 dr \quad (3.3)$$

Para o modelo de Langmuir:

$$\bar{C}(t) = C_0^\infty - \frac{3}{R^3} \int_0^R \left( \varepsilon_p + \frac{q_0 b}{(1 + b C_i(t))} \right) C_i(t) r^2 dr \quad (3.4)$$

Onde  $C_0^\infty$  é a concentração global na fase externa à partícula no tempo  $t=0$ . Ou seja, a concentração média no tempo é dada pela diferença entre a concentração inicial na fase líquida e a quantidade de corante adsorvida no tempo  $t$ .

O Biot de massa relativo ao processo é definido por:

$$Bi = \frac{K_{conv} R}{D_{ef}} \quad (3.5)$$

As equações e condições que compõem o modelo foram resolvidas pelo método de diferenças finitas, observando-se critérios de unicidade de solução, convergência numérica e fechamento de balanço de massa. A implementação computacional foi feita por Quadri (2001).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos no estudo da obtenção de antocianinas de repolho roxo em forma de pó. Serão apresentados os dados obtidos no processo de sorção, no encapsulamento e no estudo da qualidade do pó.

### 4.1 *Estudo do processo de sorção de antocianinas sobre resinas*

Neste item serão apresentados os resultados da caracterização da matéria prima e do processo de sorção. Para o desenvolvimento do processo de sorção estudou-se primeiramente qual a melhor resina para obtenção de uma boa eficiência de separação da mistura corante-açúcares e melhor recuperação de corante. O item Cinéticas de Sorção está dividido em estudo da melhor resina entre as duas estudadas e eficiência de separação de açúcares. O item isotermas de sorção está dividido em estudo da melhor resina e determinação da entalpia de adsorção.

#### 4.1.1 *Caracterização da Matéria prima*

O conhecimento das características do suco do repolho roxo tem por finalidade obter indícios de possíveis transformações que o mesmo pode vir a sofrer quando armazenado.

A medida do pH fornece uma indicação da estabilidade das antocianinas. O valor encontrado pH=5,2, é um valor que, em princípio, permite uma degradação rápida do pigmento. No entanto, como observado por Dantas (2001 a e b) e Bridle & Timberlake (1997), o repolho roxo possui antocianinas aciladas, que são, de modo geral, muito mais estáveis que aquelas não aciladas.

Uma análise dos sólidos solúveis no suco centrifugado e não centrifugado mostra a presença de pequenas partículas em suspensão que, se não forem retiradas do produto, podem vir a precipitar durante o processo, e nos levar, conseqüentemente, a conclusões errôneas. Pode-se observar que a centrifugação é uma etapa indispensável, pois 15% das partículas em suspensão eram contadas como sólidos solúveis.

Pectinas em solução costumam precipitar quando na presença de diferentes fatores ambientais (luz, oxigênio, etc.). A ausência destas no suco de repolho é um resultado bastante satisfatório pois pode-se prever que não haverá interferência por

parte destas quando se apresentar em situações que possam causar a degradação do corante.

O conhecimento do teor de açúcares e da concentração de antocianinas é um dos objetivos do presente trabalho. As condições indicativas em que estes dois componentes se apresentam na matéria prima, e mostradas na Tabela 4.1, é condição primordial para conhecimento da eficiência do processo. O repolho roxo apresenta um teor de açúcares de  $34,96 \text{ g.l}^{-1}$  o que podemos considerar muito alto em relação ao corante de repolho roxo comercial fornecido pela Christian Hansen que em solução com concentração de  $0,40 \text{ mg de corante.ml}^{-1}$  possui um teor de açúcares de  $1,417 \text{ g.l}^{-1}$ . Esta grande quantidade de açúcares acelera sua degradação ou causa problemas em processos seguintes como secagem por atomização.

Tabela 4.1 - Caracterização do extrato de repolho roxo.

Características	Material analisado	Valor
pH	Suco não centrifugado	5,2
Sólidos solúveis ( $^{\circ}$ Brix)	Suco não centrifugado	6,66
	Suco centrifugado	5,66
Teor de açúcares redutores ( $\text{g.l}^{-1}$ )	Suco centrifugado	34,96
Concentração de antocianinas em $\text{mg.ml}^{-1}$ de vermelho congo	Suco centrifugado	0,515
Pectinas (qualitativa)	Suco não centrifugado	ausentes

#### 4.1.2 Escolha da melhor resina para o processo de separação

##### 4.1.2.1 Cinéticas de sorção preliminares

Para desenvolvimento do processo separação da mistura corante-açúcar por método de sorção, foi estudado o comportamento de duas resinas: Sephadex LH20 e Amberlite XAD7. Para escolha da mais eficiente, tanto na adsorção como na dessorção, foram feitos ensaios cinéticos de adsorção e dessorção

## a) Cinética de Adsorção

A Figura 4.1 mostra as cinéticas de adsorção de extrato de repolho roxo sobre resinas Amberlite XAD7 e Sephadex LH20. Pode-se observar que elas seguem um comportamento similar, com uma queda da concentração inicial de corante no sobrenadante nos primeiros minutos de contato, alcançando um pseudo equilíbrio em 30 minutos para a resina Sephadex LH-20. No caso de resina Amberlite XAD-7, este equilíbrio é alcançado em 60 minutos.

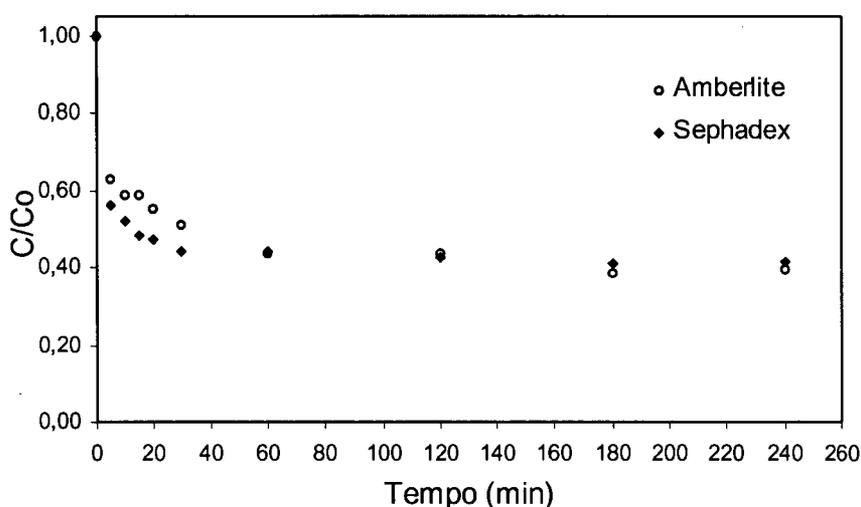


Figura 4.1 - Cinética de adsorção de corante sobre Amberlite e Sephadex, com concentração inicial de corante  $C_0$  igual a 50mg de corante/100ml de solução

## b) Cinética de Dessorção

A Figura 4.2 mostra que as duas resinas estudadas apresentam cinéticas de dessorção com etanol semelhantes. Observa-se que ocorre um grande aumento da concentração no sobrenadante nos primeiros 20 a 30 minutos, atingindo-se um pseudoequilíbrio em aproximadamente 30 minutos.  $C_0$  neste caso é a concentração inicial do extrato utilizado na adsorção prévia.

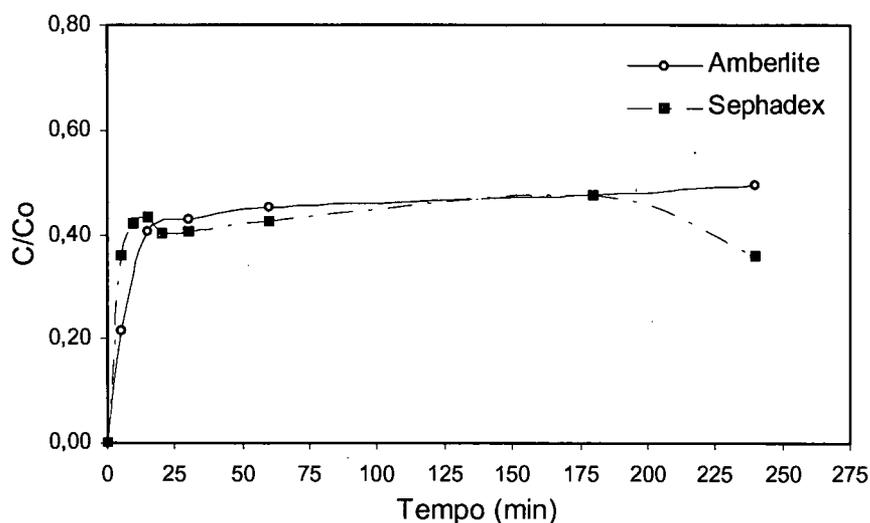


Figura 4.2 - Cinéticas de dessorção do corante utilizando-se etanol acidificado como dessorvente.

#### 4.1.2.2 Eficiência da separação de açúcares

Durante os ensaios cinéticos, foram determinados os comportamentos das resinas Amberlite XAD7 e Sephadex LH20 em relação aos açúcares. Ao longo do tempo foram medidas as concentrações de açúcares na fase líquida (sobrenadante) durante a adsorção e a dessorção sobre as duas resinas. Na Figura 4.3 são apresentados os valores das concentrações de açúcares ( $\text{g.l}^{-1}$ ) durante o processo de adsorção e na Figura 4.4 são apresentados os valores das concentrações de açúcares durante o processo de dessorção.

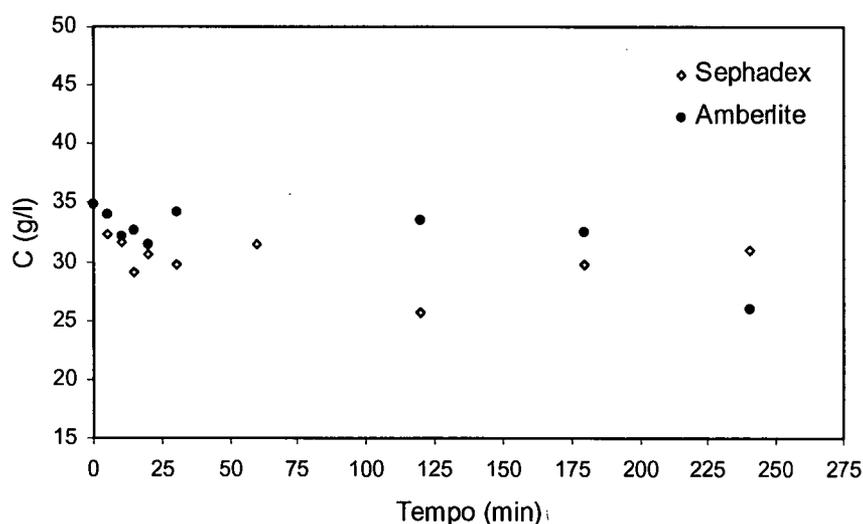


Figura 4.3 - Concentração de açúcares na fase líquida durante as cinéticas de adsorção de corante sobre Amberlite XAD7 e Sephadex LH20

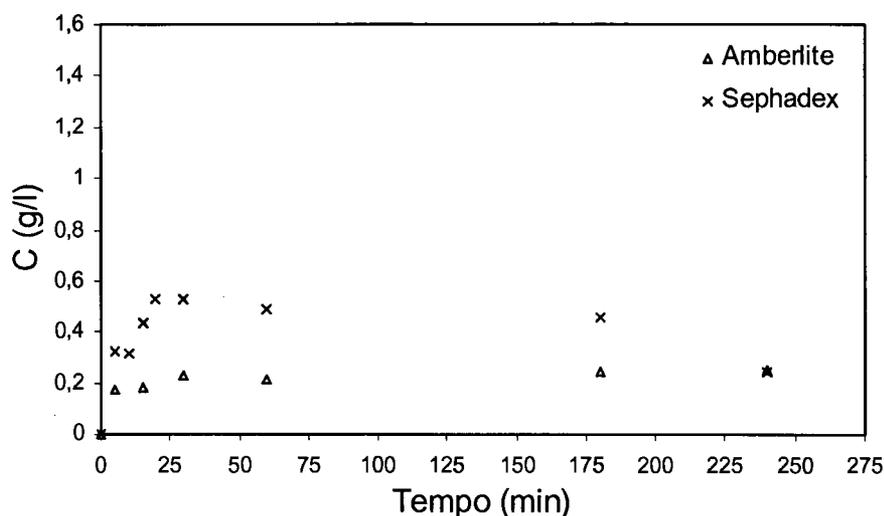


Figura 4.4 - Concentração de açúcares na fase líquida durante as cinéticas de dessorção de corante sobre Amberlite XAD7 e Sephadex LH20

Na Figura 4.3 observa-se que durante a cinética de adsorção, há uma tendência inicial à diminuição da concentração de açúcares. Na realidade este comportamento parece ser aleatório e resultado das variações de medida no método, pois concentrações iguais no início da sorção são encontrados a tempos longos do processo. Durante a adsorção a concentração variou de 35 a 25g/l em ambas resinas. Na Figura 4.4 notamos que durante a dessorção sobre Sephadex a concentração variou de 0 a 0,5 g.l<sup>-1</sup> e sobre Amberlite de 0 a 0,25 g.l<sup>-1</sup>. O corante comercial de repolho roxo (Christian Hansen) possui 1,417 g.l<sup>-1</sup> de açúcares redutores. Em nossos experimentos, a concentração máxima obtida após a separação foi de 0,5 g.l<sup>-1</sup>, um quantidade quase 70% menor de açúcares do que o corante comercial.

Observou-se que o corante parcialmente purificado de açúcares apresentou uma vida de prateleira longa (em torno e 4 meses), não apresentando odores desagradáveis provenientes de compostos sulfurados (Guimarães et al., 1986) como observado no suco bruto de repolho roxo. Embora este item não tenha sido especificamente analisado, a extração destes compostos pode ter sido feita juntamente com os açúcares. Além do mais, a dessorção foi feita em meio alcoólico (70%), o que preserva ainda mais o produto extraído.

#### 4.1.2.3 Avaliação da capacidade de recuperação do corante

Para completar o estudo da escolha entre as duas resinas (Sephadex LH20 e Amberlite XAD7) isotermas de adsorção e dessorção foram determinadas com o objetivo de verificar qual possui maior capacidade de recuperação de corante parcialmente purificado.

##### a) Isotermas de adsorção

Isotermas de adsorção foram determinadas para adsorção de suco de repolho em Amberlite XAD-7 e Sephadex LH-20. (Figura 4.5). A descrição matemática destes resultados tem a finalidade de, além de representar os dados experimentais, fornecer subsídios para o dimensionamento de equipamentos e processos.

Alguns modelos foram testados porém o modelo de Freundlich foi aquele que melhor descreveu o fenômeno observado.

Os parâmetros  $K_F$  e  $n$  foram obtidos a partir do ajuste da Equação 2.6 aos dados experimentais. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.2. Os resultados mostram que para a resina Amberlite o valor de  $n$  (0,959) é aproximadamente igual a 1, indicando adsorção linear. Para a resina Sephadex o valor de  $n$  é 1,245, o que indica que o corante tem maior tendência a ficar na fase líquida (Freundlich apud Perry, 1980)

Estando os valores de  $n$  próximos de 1, pode-se fazer uma análise considerando as isotermas de adsorção lineares:

$$q_e = K.C_e \quad (4.1)$$

onde  $q_e$  é a concentração de soluto na fase sólida em mg soluto/g adsorvente,  $C_e$  é a concentração na fase líquida em mg soluto/ml de solução e  $K$  é a constante da lei de Henry. De fato, essa análise é válida pois os coeficientes de correlação encontrados foram de 0.938 e 0.986 para Sephadex e Amberlite, respectivamente. Os valores de  $K$  encontrados também são mostrados na Tabela 4.2. Pode-se ver a resina Amberlite possui um valor de  $K$  aproximadamente 2 vezes maior do que o  $K$

da resina Sephadex, o que demonstra que possui maior capacidade de adsorver o corante.

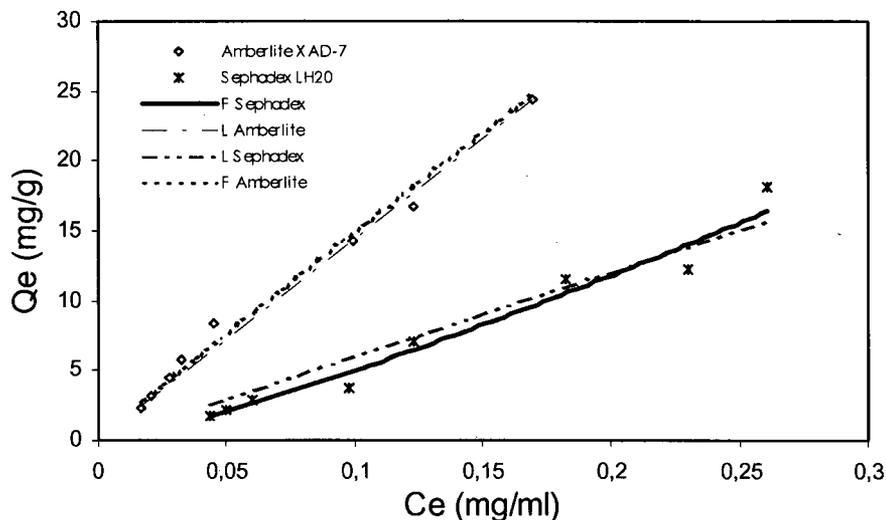


Figura 4.5- Isoterma de Adsorção do corante sobre as resinas Amberlite e Sephadex

#### b) Isotermas de Dessorção

Inicialmente procurou-se fazer a dessorção do corante de ambas as resinas com água (Figura 4.6). Observou-se que a quantidade dessorvida ( $C_e$ ) é muito pequena sendo independente da massa adsorvida na resina. Assim, se faz necessário que na dessorção do corante das resinas utilizadas seja utilizado um solvente orgânico, álcool acidificado a 0,7% como pode ser visto na Figura 4.7.

As isotermas de dessorção com etanol (Figura 4.7), seguem o comportamento de Freundlich, sendo os parâmetros calculados apresentados na Tabela 4.2. Através dos parâmetros provenientes da dessorção, observamos que para Amberlite,  $n=1,955$  e para Sephadex,  $n= 0,217$ . Isto significa que o corante tem maior tendência a ficar na fase líquida quando o adsorvente é Amberlite. Isto é confirmado pelo cálculo da massa recuperada deste processo de purificação parcial (Figura 4.8), mostrando que, ao final do processo, a recuperação de corante é maior para a resina Amberlite.

Tabela 4.2 - Parâmetros das Isotermas Linear e de Freundlich para adsorção e dessorção com etanol acidificado

Resina	Amberlite		Sephadex	
	Adsorção	Dessorção	Adsorção	Dessorção
K (linear)	143,73	3,326	60,254	
n	0,959	1,955	1,245	0,217
Kf	135,29	8,553	87,614	5,611
R <sup>2</sup> linear	0,9861	0,8317	0,938	
R <sup>2</sup> Freundlich	0,9825	0,8064	0,978	0,9217

Deste modo, tendo em vista que após cerca de 1 hora ambas as resinas entram em um pseudo-equilíbrio, e que a Amberlite separa melhor o açúcar e recupera maior massa de corante, todo estudo de adsorção será feito sobre ela.

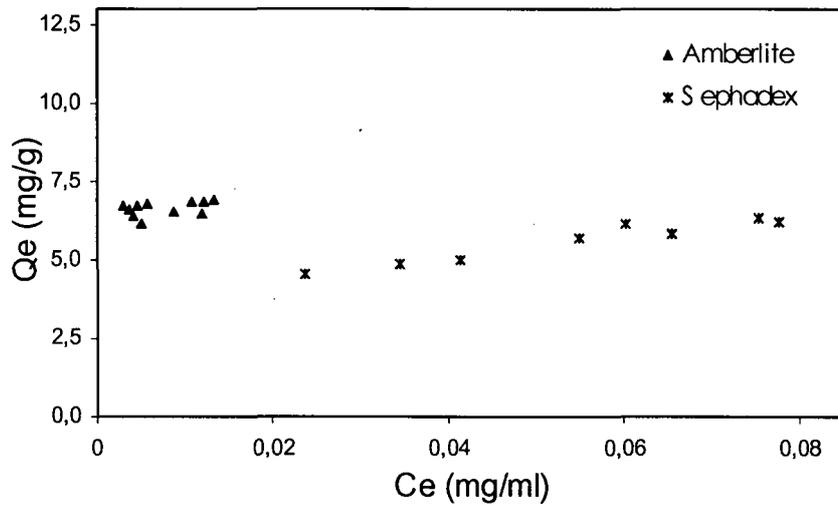


Figura 4.6 - Isotermas de dessorção com água sobre as resinas Amberlite e Sephadex

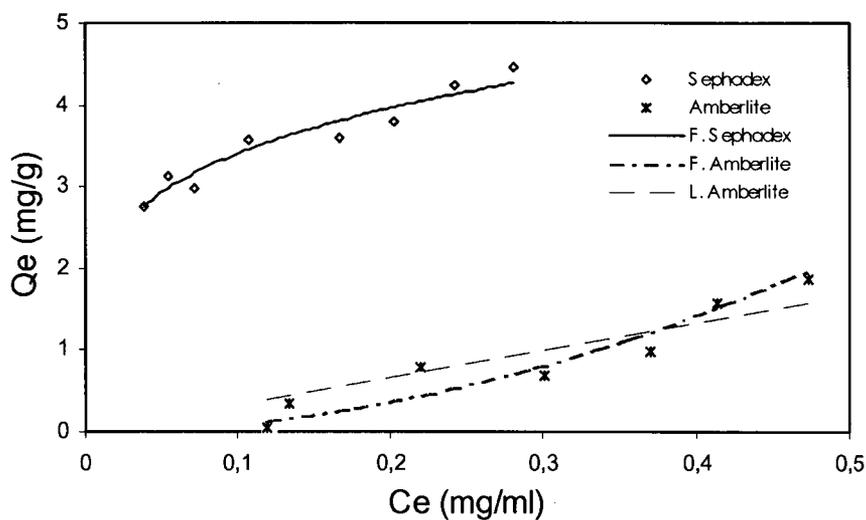


Figura 4.7- Isotermas de dessorção do corante com etanol sobre as resinas Amberlite e Sephadex

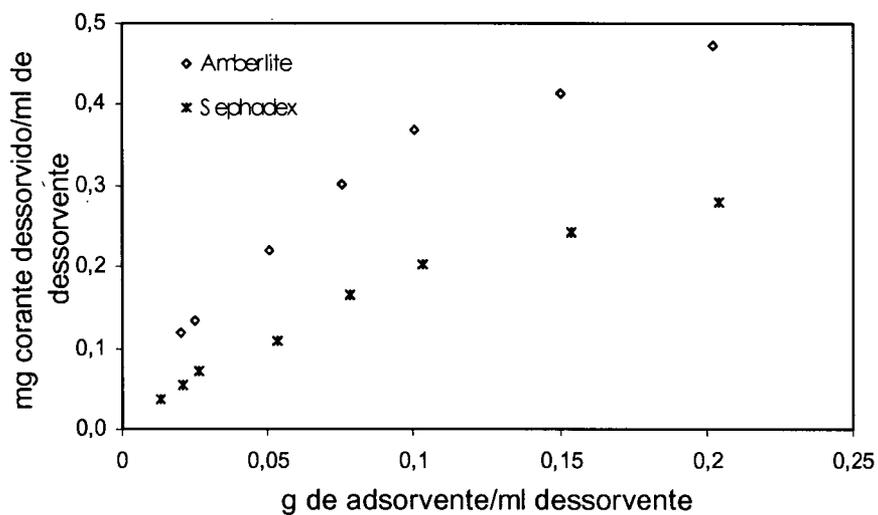


Figura 4.8 - Massa de corante recuperada após a purificação parcial em ambas as resinas

#### 4.1.3 Determinação da entalpia de adsorção de corante sobre resina Amberlite

##### XAD-7

Para determinar a entalpia de adsorção foram obtidas isotermas de adsorção à 39, 44, 47 e 50 °C. Através da Figura 4.9 foram obtidos os valores da constante da

Lei de Henry (K) (Equação 4.1), onde K é o valor da inclinação de cada isoterma linear. Estes valores estão na Tabela 4.3.

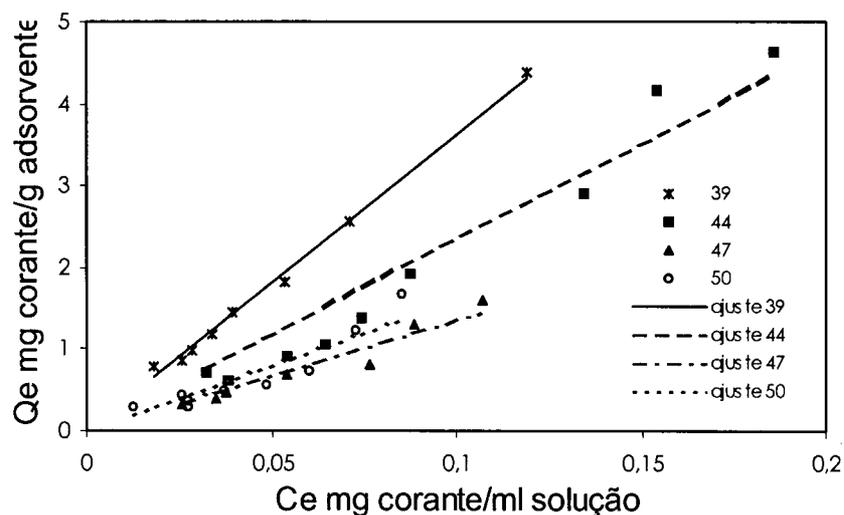


Figura 4.9 - Isotermas de adsorção de corante sobre resina Amberlite a diferentes temperaturas

O ajuste da Equação de Clausius- Clapeyron (Equação 2.4) a estes resultados fornece

$$\ln K = -24,074 + 8621,9/T,$$

sendo R a constante dos gases ideais igual a  $1,986 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , obtém-se o valor de  $-17,13 \text{ kcal.mol}^{-1}$  para a entalpia de adsorção, o que leva a crer que o corante apresenta uma adsorção química sobre Amberlite XAD7. Outro fato que indica que seja uma quimissorção é que não ocorre dessorção com água, característica de adsorção física, com baixa energia de ligação. Para recuperar o corante é necessário que o solvente seja modificado, neste caso foi utilizado etanol acidificado.

Tabela 4.3 - Valores dos parâmetros obtidos através da isoterma linear de adsorção para as diferentes temperaturas

Temperatura	K
39	36,219
44	23,500
47	13,567
50	15,951

#### 4.1.4 Dinâmica de sorção de corante sobre resina Amberlite XAD7

##### 4.1.4.1 Modelagem fenomenológica do processo de sorção

O modelo apresentado na seção 3.10 foi utilizado para descrever a transferência de massa em batelada.

A Tabela 4.4 apresenta os valores obtidos através do modelo para as duas resinas durante a adsorção em batelada, a  $C_0 = 50\text{mg}/100\text{ ml}$ .

As Figuras 4.10 e 4.11 apresentam os resultados experimentais e aqueles ajustados pelo modelo, para a cinética de adsorção sobre Sephadex LH20 e Amberlite XAD7, respectivamente. Observa-se que o ajuste dado pelo modelo não descreve fielmente os dados, porém dão uma idéia razoável do fenômeno. O  $D_{ef}$  encontrado para a resina Sephadex é menor do que aquele para Amberlite. Este resultado era esperado pois a resina Sephadex é um gel, o que por natureza tem maior resistência à difusão do que o material poroso de que é constituída a Amberlite. O  $K_{conv}$  mostra diferenças na convecção dos dois processos devido a diferenças no tamanho e uniformidade das partículas, tipo de superfície das partículas, além de possíveis diferenças na agitação. Os valores de Biot encontrados são muito próximos, o que indica uma relação entre as resistências interna e externa próximas. Isto não é estranho, uma vez que o comportamento cinético das duas resinas é muito semelhante como podemos observar nas Figuras 4.10 e 4.11.

Tabela 4.4 - Valores de  $K_{conv}$  e  $D_{ef}$  simulados para adsorção

	Amberlite	Sephadex
$D_{ef} (\text{cm}^2.\text{s}^{-1})$	4,5E-07	4,0E-09
$K_{conv} (\text{cm}.\text{s}^{-1})$	3,0E-04	2,5E-05
Biot	21,17	25,00

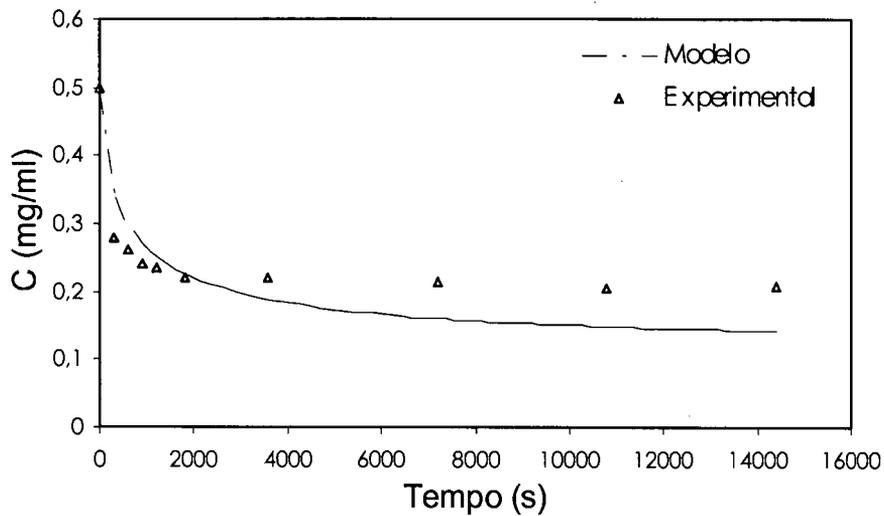


Figura 4.10 Cinética de adsorção do corante sobre Sephadex LH20

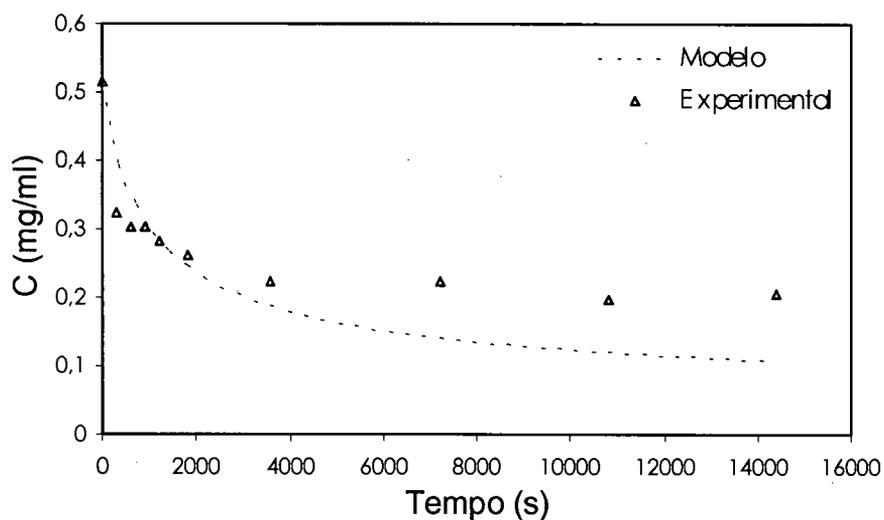


Figura 4.11 Cinética de adsorção do corante sobre Amberlite XAD7.

#### 4.1.4.2 Modelagem empírica

Embora modelos empíricos não sejam úteis para fins de predição, eles o são quando desejamos apenas descrever os resultados com certa precisão, na faixa estudada.

Os modelos empíricos aqui utilizados descrevem a adsorção como se ela fosse uma reação com uma única etapa.

Quatro experimentos cinéticos com concentrações iniciais de corante de 2,15; 4,81; 9,88 e 40,05mg/100ml (Figura 4.12). foram feitos sobre a resina Amberlite

XAD7, aos quais foram aplicados dois modelos de pseudo-cinética de quimissorção e um modelo de difusão intraparticular.

A obtenção dos valores da massa adsorvida usadas nas equações que descrevem a quimissorção,  $q_1, q_2$  em  $t=\infty$ , foram obtidos da própria cinética, considerando o valor encontrado experimentalmente em  $t_{\infty} = 1260$  min.

Pode-se ver que a massa de corante adsorvida diminui de um valor máximo de 4,60 a 0,326  $\text{mg.g}^{-1}$  com a diminuição da concentração inicial de 40,05 a 2,15  $\text{mg}/100\text{ml}$ .

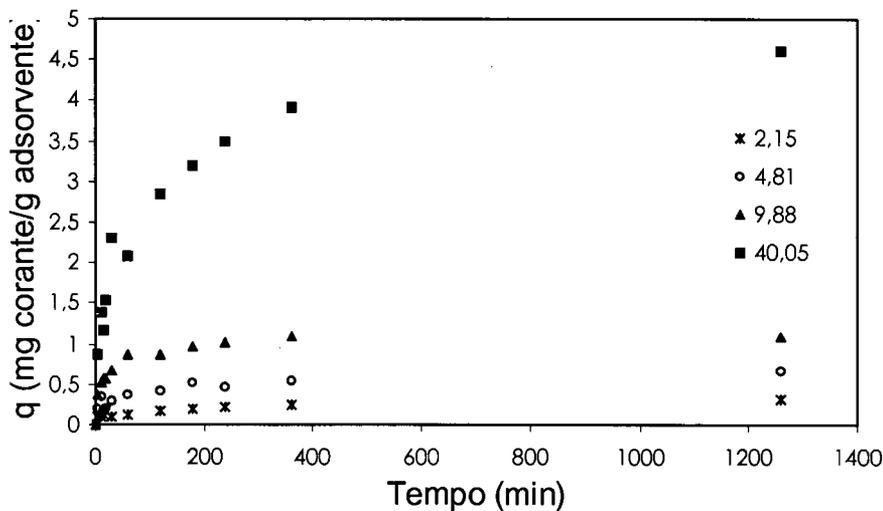


Figura 4.12 - Cinéticas de adsorção de corante a diferentes concentrações iniciais de corante

As Tabelas 4.5 a 4.7 mostram os valores calculados para as constantes das taxas  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_i$ , respectivamente, através da linearização das Equações 2.14, 2.17 e 2.18. Em todos os casos, a boa qualidade das retas obtidas é dada pelo coeficiente de correlação R. Nestas tabelas também podem ser vistos os valores das massas adsorvidas em  $t_{\infty}$  obtidos experimentalmente,  $q_{\infty\text{exp}}$  e as constantes das taxas.

Tabela 4.5 - Parâmetros do modelo de pseudo primeira ordem

C (mg/100ml)	$q_{\infty\text{exp}}$	$k_1(\text{min}^{-1})$	$R_1$
2,15	0,3260	-0,0016	
4,81	0,6751	0,0033	0,8672
9,88	1,0843	0,0140	0,7501
40,05	4,6028	0,0150	

Tabela 4.6 - Parâmetros do modelo de pseudo segunda ordem

C (mg/100ml)	$q_{\infty\text{exp}}$	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sub>2</sub>
2,15	0,3260	0.0495	0,9918
4,81	0,6751	0,0303	0,9957
9,88	1,0843	0,0697	0,9967
40,05	4,6028	0,0045	0,9971

Tabela 4.7 - Parâmetro difusão intraparticular

C (mg/100ml)	$k_i$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0,5</sup> )	R <sub>i</sub>
2,15	0,0122	0,6874
4,81	0,0258	0,5822
9,88	0,0502	
40,05	0,1791	0,7457

Quando obriga-se que  $q_1$  seja igual ao valor de  $q_{\infty\text{exp}}$  a equação resultante do ajuste de  $k$  é completamente diferente da curva experimental encontrada, esse fato explica porque os valores de  $R$  para as concentrações de 2,15 e 40,05mg/100ml não são apresentados Tabela 4.5.

Pode-se observar, destas tabelas, que uma taxa de quimissorção de pseudo-segunda ordem é a que melhor descreve os resultados apresentados: os valores de  $R$  encontrados foram maiores que 0,99. Este comportamento pode ser visto na Figura 4.13, que ilustra os resultados linearizados obtidos.

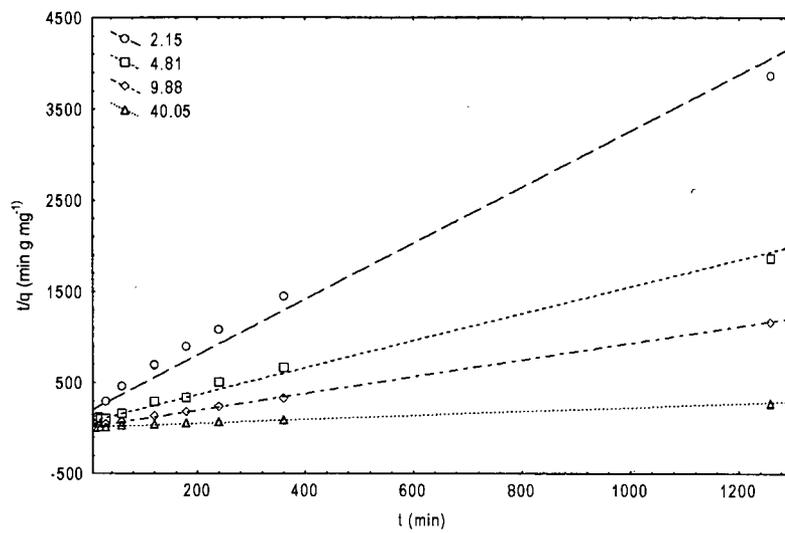


Figura 4.13 - Modelo cinético linearizado de pseudo-segunda ordem a diferentes concentrações iniciais de corante de repolho roxo

## 4.2 Encapsulamento e qualidade das antocianinas pó provenientes de repolho roxo, na forma de pó

### 4.2.1 Encapsulamento do corante

Para avaliação do efeito de diferentes encapsulantes sobre o corante, um planejamento experimental parcial  $2_{III}^{7-4}$  para a observação da formação de cápsulas no processo de encapsulamento foi desenvolvido de acordo com o descrito no item 3.5.2.

A avaliação da presença de cápsulas foram visualizadas através de várias lâminas fotografadas no microscópio ótico.

Tabela 4.8. - Matriz do planejamento experimental  $2_{III}^{7-4}$  e respostas obtidas para a formação de cápsulas

Ensaio	GA (g)	MD (g)	C (ml)	pH	T (°C)	t (h)	A (h)	Formação Cápsulas
1	0	0	30	3	60	12	1	NÃO
2	20	0	30	5	30	12	2	SIM
3	0	20	30	5	60	2	2	NÃO
4	20	20	30	3	30	2	1	SIM
5	0	0	60	3	30	2	2	NÃO
6	20	0	60	5	60	2	1	SIM
7	0	20	60	5	30	12	1	NÃO
8	20	20	60	3	60	12	2	Mal formadas

Os ensaios 1 e 5 apresentados na tabela 4.8 nos mostra que sem o material de parede não há formação de cápsulas e serve então como referência para mostrar a diferença entre os ensaios que tem material de parede. Em todos os ensaios que possuem GA na formulação (2, 4, 6 e 8) foi observada a formação de cápsulas. Nos ensaios que possuíam apenas MD como material de parede (3 e 7) não apresentaram formação de cápsulas.

A Figura 4.14 ilustra o comportamento da encapsulação correspondente ao planejamento anterior. A foto a (Ensaio 2) mostra formação de pequenas cápsulas coloridas; na foto b (Ensaio 3), a seta indica uma bolha de ar e nenhuma cápsula foi encontrada; em c (Ensaio 4) observa-se muitas cápsulas coloridas, porém mal formadas; pode-se observar em d (Ensaio 5) a coloração rósea da borda da lâmina e

nenhuma cápsula; em e (Ensaio 6) uma cápsula bem colorida e bem delimitada é observada, e em f (Ensaio 8) nota-se uma única cápsula colorida.

De um modo geral as cápsulas observadas tem forma irregular. Isto pode ser devido a uma agitação ineficiente do sistema, uma vez que esta variável, segundo a literatura tem fundamental importância sobre o processo.

A foto e da Figura 4.14 mostra claramente a existência de uma parede que delimita uma concentração considerável de corante. Isto confirma a capacidade de que agentes emulsificantes como a GA, tem de formar cápsulas em meio aquoso. Observou-se que a soluções de GA apresentavam um tom amarronzado.

A MD, por outro lado atua apenas como um meio de dispersão para aumento da concentração de sólidos e facilitar a secagem. As antocianinas fornecem uma coloração homogênea e rosada às soluções de MD, sendo que a MD não causa interferência na cor da antocianina.

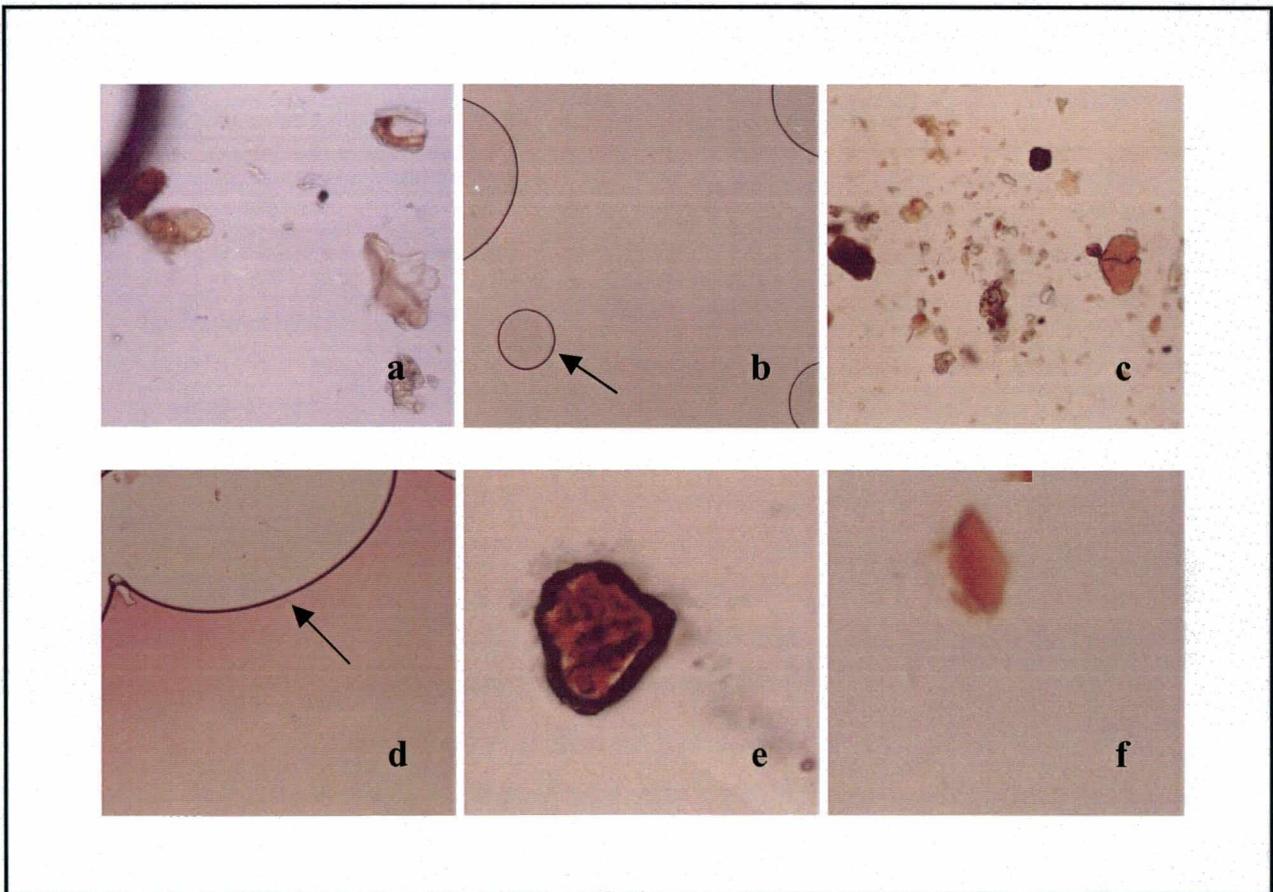


Figura 4.14 - Fotos das emulsões preparadas conforme a Tabela 4.8 . a -ensaio 2; b - ensaio 3; c - ensaio 4; d - ensaio 5; e - ensaio 6 e f - ensaio 8.

#### 4.2.2 Avaliação da qualidade do pó obtido

Misturas de corante-material de parede (MD, GA) nas concentrações de 5, 10, 25 e 40 % p/p de maltodextrina e 40% p/p de goma arábica foram secas em 'spray dryer' à temperaturas de entrada de 180°C e de 80°C na saída do secador (item 3.6)

Este produto foi testado quanto à sua qualidade em termos de estabilidade à umidade ambiente, através de micrografia eletrônica de varredura, e frente ao poder de coloração do pó obtido.

##### 4.2.2.1 Avaliação da estrutura física da antocianina em pó

A observação por microscopia eletrônica de varredura tem por objetivo dar indicação do grau de integridade de uma microcápsula, o que está diretamente relacionado à sua eficiência de retenção do encapsulado. A título de ilustração fotografias das microcápsulas produzidas a partir da secagem por atomização das emulsões com 40% de GA e com 10% MD são apresentadas nas Figuras 4.15 e 4.16 respectivamente.

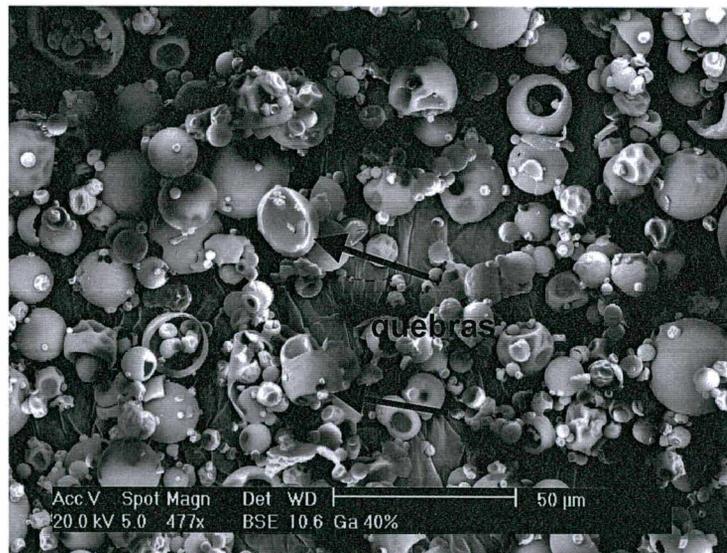
As Figuras 4.15 (a e b) apresentam formas retraídas (murchas) e algumas quebras. As Figuras 4.16 (a e b) apresentam estruturas esféricas sem retrações mas com algumas quebras. Silva e Ré (1996) obtiveram estruturas semelhantes às Figuras 4.15 (a e b) no encapsulamento de eugenol com MD, alginato de sódio e lecitina de soja como material de parede. Eles atribuíram essa forma retraída à variação de pressão interna quando da saída do vapor d' água durante a secagem.

Islas et al. (1999) obtiveram estruturas murchas no encapsulamento de ração para animais (feedstuff) com MD, e com GA.

Um revestimento funcional não deve ter poros nem quebras, mas deve ser levemente murcho (O'Boyle et al., 1992). Segundo Sheu e Rosenberg (1998) superfícies sem amassados são mais frequentes em partículas pequenas do que em partículas maiores. Isto pode ser atribuído ao efeito da taxa de secagem. Altas taxas de secagem estão associadas à partículas pequenas, devido à secagem rápida da parede e portanto não ocorrendo murchamento.

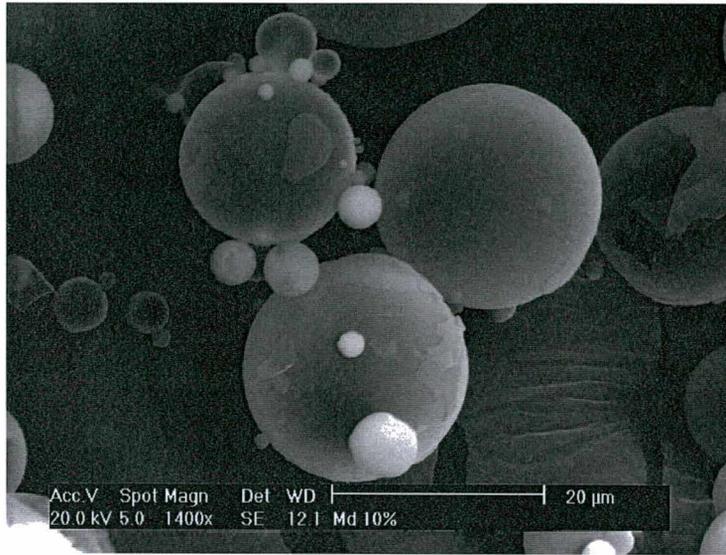


(a)

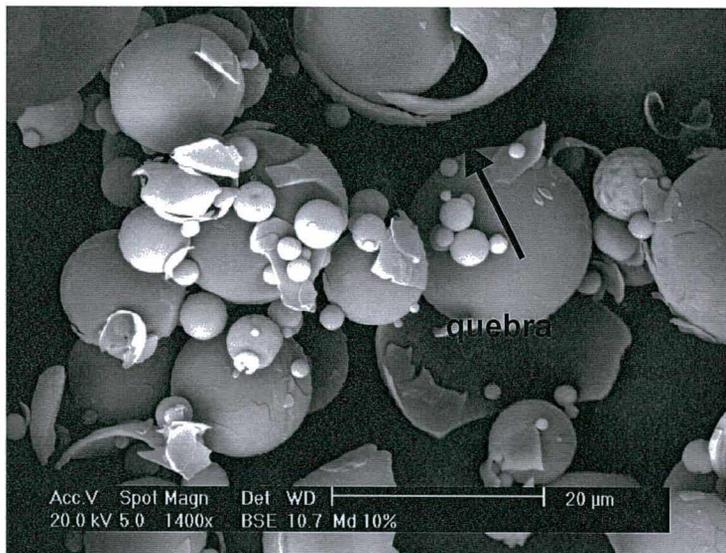


(b)

Figura 4.15 - Microcápsulas obtidas em spray dryer a partir das emulsão com 40% de GA. (a) aumento de 2000x; (b) aumento de 477x.



(a)



(b)

Figura 4.16- Microcápsulas obtidas em spray dryer a partir das emulsão com 10% de MD. (a) e (b) aumento de 1400x.

#### 4.2.2.2 Avaliação da higrocapacidade da antocianina em pó

As isotermas de sorção de umidade dos pós secos foram feitas a 30°C. A fim de se descrever os dados experimentais de equilíbrio ar-umidade a 30°C, foi selecionado o modelo de GAB de três parâmetros, dado pela Equação 2.20. Regressão não-linear foi utilizada para ajustar o modelo obtendo-se assim os valores do teor de umidade da monocamada ( $X_m$ ), o coeficiente de Guggenheim, C e k, o fator de correção. Para conhecer o efeito da adição de corante sobre os materiais de parede, alguns testes iniciais foram feitos.

##### a) Efeito da secagem sobre o material de parede

O primeiro deles visa comparar o efeito da secagem em spray dryer sobre o material de parede. Para este teste foi usada MD pura, isenta de corante.

Isotermas de sorção de umidade são mostradas na Figura 4.17, para a maltodextrina diluída em água e seca nas condições do item 3.6 e para a maltodextrina comercial original.

A partir da Tabela 4.9 pode-se observar que a secagem por spray dryer afeta o valor da monocamada. A maltodextrina comercial tem conteúdo de umidade da monocada ( $X_m$ ) aproximadamente 8% menor do que a seca em spray dryer. O valor da constante C passa a ser mais de 4 vezes maior que aquele obtido para a MD comercial. Já o valor de k não é afetado pela secagem. A Figura 4.17 mostra uma isoterma de sorção de umidade da maltodextrina seca em spray dryer (MD spray) como um produto levemente mais higrocapaz do que a maltodextrina comercial (MD). Assim a secagem em si aumenta a higrocapacidade do material de parede.

Tabela 4.9 - Coeficientes da equação de GAB ajustados para as isotermas de adsorção dos pós secos de MD seca em spray e MD comercial

	$X_m$	C	k
MD comercial	0,059	2,269	0,979
MD spray	0,064	9,434	0,968

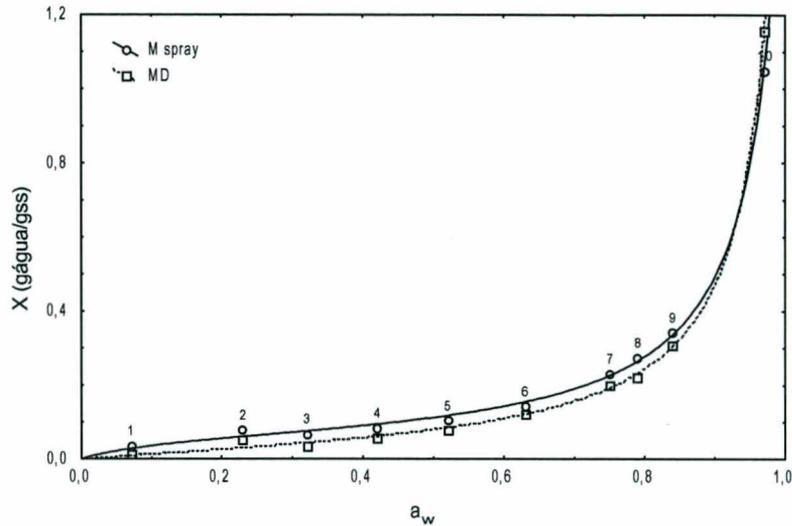


Figura 4.17. - Comparação entre as isotermas de sorção de MD comercial e MD seco no spray dryer.

- b) Efeito da concentração do material de parede sobre a higrocapacidade do pó.

O segundo teste realizado teve a finalidade de estudar o efeito da concentração do material de parede sobre a higrocapacidade do pó.

Para este teste foram usadas soluções corante com 10% e 40% p/p de MD preparados e secos conforme item 3.1.

Isotermas de sorção de umidade são mostradas na Figura 4.18, para o corante com 10 e 40% de maltodextrina.

Na Tabela 4.10 temos os parâmetros da isoterma de GAB. Observa-se que o aumento da concentração de maltodextrina de 10 para 40% diminui em aproximadamente 30% o conteúdo de umidade da monocamada ( $X_m$ ). Por outro lado, o valor de C para MD 40% é mais de 23 vezes o valor de MD 10%.

Na Figura 4.18 observa-se o efeito do aumento da concentração de maltodextrina na emulsão seca em spray dryer. Nota-se que o aumento de 10% para 40% de maltodextrina diminui ligeiramente a isoterma de sorção no intervalo de 0,2 a 0,9 de  $a_w$ . Este comportamento mostra a tendência mais forte que tem o corante em reter água.

Tabela 4.10 - Coeficientes da equação de GAB ajustados para as isotermas de adsorção dos pós secos com duas concentrações de maltodextrina (MD)

	$X_m$	C	k
10%MD	0,071	7,285	0,972
40%MD	0,049	163,428	0,996

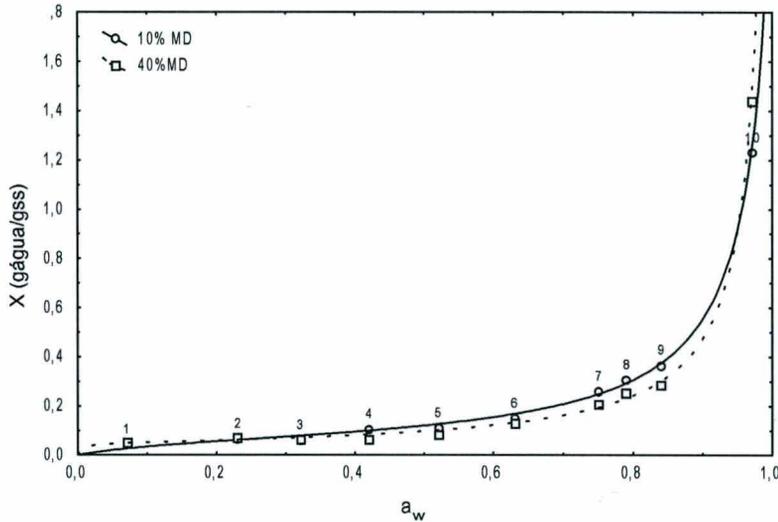


Figura 4.18 - Comparação entre as isotermas de sorção de corante com 10 e 40% de MD secas em spray dryer ajustadas por GAB.

c) Efeito do tipo de material de parede sobre a higrocapacidade do pó.

O terceiro teste visa comparar o efeito de dois materiais de parede, GA e MD sobre a higrocapacidade do pó. Para este teste foram usados corante com 40% p/p de GA e com 40% p/p de MD preparados e secos conforme item 3.1. Isotermas de sorção de umidade são mostradas na Figura 4.19.

Na Tabela 4.11 pode-se notar que o conteúdo de umidade da monocamada ( $X_m$ ) é um pouco maior para a isoterma do pó preparado com GA do que para a isoterma do pó com MD. C para a GA é muito menor que para MD nestas concentrações, tendo um valor similar aos demais experimentos.

A Figura 4.19 mostra que para atividades de água ( $a_w$ ) até cerca de 0,8, são quase coincidentes. Somente para valores de  $a_w$  superiores a 0,8 nota-se maior do pó com maltodextrina.

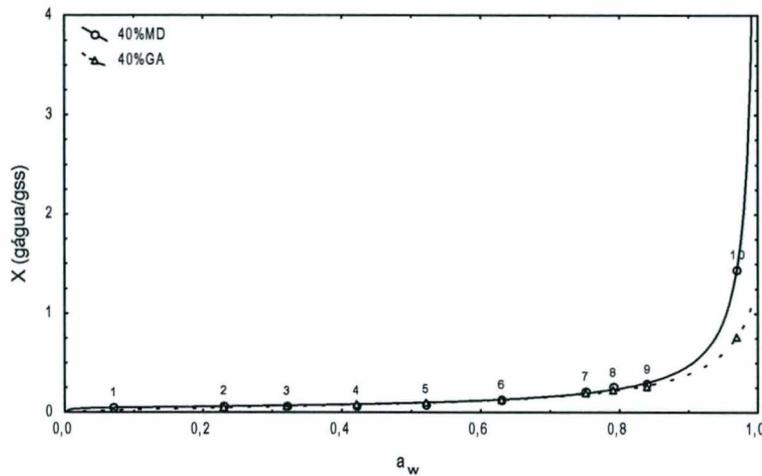


Figura 4.19 - Comparação entre as isothermas de sorção de corante com 40% de GA e 40% de MD secas em spray dryer ajustadas por GAB.

Como nos casos anteriores, o fator de correção,  $k$ , não sofre variações significativas nos diversos experimentos.

Tabela 4.11 - Coeficientes da equação de GAB ajustados para as isothermas de adsorção dos pós secos com dois material de parede diferentes (GA e MD)

	$X_m$	$C$	$k$
40%MD	0,049	163,428	0,996
40%GA	0,055	8,489	0,958

MD: maltodextrina

GA: goma arábica

Resumindo, pode-se concluir que o processo de secagem por atomização aumenta a capacidade de retenção de água de um pó, e que um teor de corante maior na mistura produz um pó mais higrocapaz. A GA se mostrou um produto menos suscetível a atuações do ambiente, uma vez que a altas umidades relativas apresenta teores de umidade mais baixos que a MD.

#### 4.2.2.3 Poder de coloração

A Figura 4.20 e a Tabela 4.12 apresentam os resultados do poder de coloração obtidos por Dantas (2001c) para soluções de  $20\text{g.l}^{-1}$  das várias formulações de corante-material de parede

a) Efeito da concentração de maltodextrina no poder de coloração

A Figura 4.20 apresenta o efeito da concentração de maltodextrina no poder de coloração. O aumento da concentração de MD faz com que o poder de coloração diminua da seguinte forma:

$$C = 39,267e^{-0,0774[MD]}, \quad \text{com } R^2 = 0,9967 \quad (4.2)$$

onde [MD] é a concentração de maltodextrina e C é a concentração obtida de corante.

A maltodextrina atua como um diluente sólido, com um efeito marcante quando a antocianina encontra-se quase pura. Este efeito diminui de forma exponencial, à medida que a concentração de antocianina diminui.

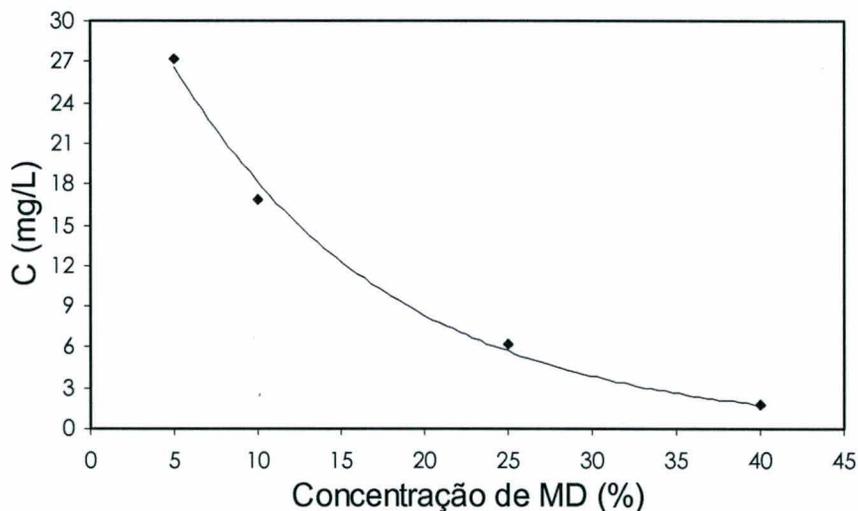


Figura 4.20 - Concentração de uma solução  $20\text{g.l}^{-1}$  de antocianina seca com diferentes teores de MD.

b) Efeito do tipo de material de parede no poder de coloração

A Tabela 4.12 apresenta as concentrações obtidas pela diluição de  $20\text{g.l}^{-1}$  de pós secos (com antocianinas) com 40% p/p de material de parede.

Observa-se que a adição de goma arábica aumenta em 2 vezes o poder corante quando combinada com maltodextrina e 4 vezes quando pura. Porém durante os experimentos notou-se que esse aumento pode ser devido ao aumento da turbidez observada em soluções contendo goma arábica. O'Boyle et al. (1992) haviam observado que a goma arábica utilizada como único agente encapsulante

não é apropriada para encapsular o pigmento responsável pela coloração rosa e vermelha em carnes curadas, pois a coloração rósea no produto final é de baixa qualidade.

Tabela 4.12 - Poder de coloração de pós secos com 40% p/p de material de parede.

<b>Material de parede</b>	<b>C mg.l<sup>-1</sup></b>
MD	1,7
MD+GA	3,7
GA	6,9

## 5 CONCLUSÕES

Análises preliminares do repolho roxo mostraram que este vegetal é uma fonte muito promissora de antocianinas, a qual foi encontrada em concentrações de até 50 mg de vermelho congo/100 ml, que corresponderia a aproximadamente 730 mg de antocianina de repolho roxo comercial/100ml.

A partir dos resultados de caracterização desta matéria-prima notou-se que a quantidade de açúcares redutores era muito elevada, o que poderia acelerar a degradação e também causar problemas em processos subsequentes. Por esse motivo fez-se necessária uma purificação parcial do suco de repolho roxo. Esta purificação foi feita através de adsorção-dessorção, optando-se pelo estudo de duas resinas adsorventes: Amberlite XAD7 e Sephadex LH20. Este método aplicado mostrou-se bastante eficiente, sendo o extrato resultante praticamente isento de açúcares redutores (0,50 g/L).

Neste estudo as isotermas de adsorção mostraram que a resina Amberlite XAD-7 tem maior capacidade de adsorção do que a Sephadex LH-20. No processo de dessorção, observou-se que a água não é eficiente como dessorvente e que o etanol acidificado é um ótimo solvente para recuperação do corante adsorvido na resina. A dessorção na resina Amberlite XAD-7 é mais favorável do que na resina Sephadex LH-20, recuperando-se uma quantidade maior do corante no processo global.

A cinética de adsorção sobre Amberlite segue um modelo de pseudo segunda ordem e a entalpia aparente de adsorção encontrada (-17,13 kcal/mol) é relativamente alta. Indicando provável adsorção química. Outro indício deste comportamento está no fato de que não ocorre dessorção com água, característica de adsorção física, com baixa energia de ligação. Para recuperar o corante é necessário que o solvente seja modificado. Foi usado etanol acidificado.

Um teste de secagem de corante puro, em solução concentrada, se mostrou inviável: o material, provavelmente devido a uma excepcional higrocapacidade, não permite a obtenção de um pó pois adere às paredes do secador. Deste modo foi necessário adicionar materiais que viabilizassem o processo de secagem. Dentre os materiais escolhidos para estudo, considerou-se a necessidade do uso de

encapsulantes visando aumentar a estabilidade do corante durante o armazenamento. Para tanto, utilizou-se maltodextrina (MD) e goma arábica (GA).

Ao aplicar o processo de encapsulação, notou-se que apenas a goma arábica forma cápsulas, sendo que a MD atua apenas como veículo. Após a secagem, observou-se através de microfotografias que os pós obtidos correspondem àqueles encontrados por outros autores na literatura, sendo que as esferas de Ga são de melhor qualidade que as de MD. No entanto, a GA interfere na pureza da cor, escurecendo-a e turvando a solução, enquanto a MD apenas dilui a cor rosa. Esta diluição, sendo pronunciada, afeta significativamente o poder de coloração da antocianina, comparativamente ao corante puro, e segue uma curva exponencial.

A secagem por atomização modifica a higrocapacidade da maltodextrina e a quantidade de material de parede influencia na higrocapacidade, a qual diminui com o aumento de concentração de material de parede. Observou-se que a GA produz um pó menos susceptível ao ambiente que a MD, quando em presença de umidades relativas altas.

## **6 SUGESTÕES PARA NOVOS TRABALHOS**

Estudar novas fontes de corante antociânico, aproveitando resíduos agro-industriais.

Realizar estudos de purificação do corante utilizando materiais de baixo custo como adsorventes.

Realizar um estudo da estabilidade do corante antociânico em pó, frente à luz, ao oxigênio e à temperatura.

Estudar novos métodos de determinação do poder de coloração, levando em conta o aumento da turbidez.

Estudar aplicações do corante em pó e sua estabilidade no produto final.

Estudar a viabilidade econômica da produção do corante em pó a partir de repolho roxo.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALVES, R. M. V.; MILANEZ, C. R.; PADULA, M. Embalagens alternativas para café solúvel, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, n. 2, 2000.
2. ANANDARAMAN, S.; REINECCIUS, G. A. Microencapsulation of flavour. **Food**, v. 1, n. 9, p. 14, 1980.
3. ANDERSEN, O. M. Chromatographic Separation of anthocyanins in Cowberry (Lingonberry) *Vaccinium vitis-idaea* L. **Journal of Food Science.**, v. 50, p.1230-1232, 1985.
4. ANDERSEN O. M.; FOSSEN, T. Anthocyanins with na unusual acylation pattern from stem of *Allium victorialis*. **Phytochemistry**, v. 40,n.6, p. 1809-1812, 1995.
5. ARAUJO, J. M. A. **Química de alimento: teoria e prática**. UFV, 1995 p. 278-295.
6. ASCHERI, D. P. R. Estudo das características de adsorção de água e da estabilidade das microcápsulas de óleo essencial de laranja na seleção de material de parede. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, n.3, 1999.
7. ASFOUR, M. S.; FADALI, O. A; NASSAR, M. M.; EL-GEUNDI, M. Equilibrium studies on adsorption of basic dyes on hardwood. **Chem. Technol. Biotech**, v. 35A, p. 21-27, 1985.
8. BAJ, A.; BOMBARDELLI, B.; GABETTA, B.; MARTINELLI, E. M. Quantitative and quantitative evaluation of *Vaccinium myrtillus* anthocyanins by high-resolution gas chromatography and high-performance liquid chromatography. **J. Chromatogr.**, v. 279, p. 365-372,1983.
9. BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Editora da Unicamp, 1996. 299p.
10. BAUBLIS, A.; SPOMER, A.; BERBER-JIMÉNEZ, M. D. Anthocyanin pigments: comparison of extract stability. **Journal of Food Science**, v. 59, n. 6, p. 1219-1221, 1994.
11. BHANDARI, B. R.; DUMOULIN, E. D.; RICHARD, H. M. J.; NOLEAU, I.; LEBERT, A. M. Flavor encapsulation by spray drying: application to citral and linalyl acetate. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 1, p. 217-221, 1992.
12. BLOOR, S. J. et al. Identification of flavonol and anthocyanin metabolites en leave of *Petunia mitchell* and its LC transgenic. **Phytochemistry**, v. 49, n. 5, p. 1427-1430, 1998.

13. BOBBIO, F. O.; SCAMPARINI, A. R. P. Carbohydrates organics acids and anthocyanin of *Eugenia jambolona* Lamarck. **Indústria alimentaria prille**, p. 296-298, 1982.
14. BRIDLE, P. LOEFFLER, T.; TIMBERLAKE, C. F.; SELF, R. Cyanidin-3-malonylglucoside in *Cichorium intybus*. **Phytochemistry**, v. 23, n. 12, p. 2968-2969, 1984.
15. BRIDLE, P., TIMBERLAKE, C. F. Anthocyanins as natural food colours-selected aspects. **Food Chem**, v. 58, n. 1-2, p 103-109, 1997.
16. BRONNUM-HANSEN, K.; HANSEN, S. H. High-performance liquid chromatographic separation of anthocyanins of *Sambucus nigra* L. **J. Chromatogr.**, v. 262, p. 385-392, 1983.
17. BROUILLARD, R. The Flavonoids. In: Harborne. J. B., Ed., Chapman and Hall, London, 1988. P. 525-538.
18. BROUILLARD, R.; DUBOIS, J. E. Mechanism of the Structural Transformations of Anthocyanins in Acidic Media, **J. Am. Chem. Soc**, v.99, p.1359, 1977.
19. BROUILLARD, R. ; DELAPORTE, B. Chemistry of Anthocyanin Pigments. 2. Kinetic and Thermodynamic Study of Proton Tranfer, Hydration, and Tautomeric Reactions of Malvidin 3-Glucoside, **J. Am. Chem. Soc**, v.99, p.8461, 1977.
20. CARAMEZ, R. R. B., **Caracterização físico-química e estudo da estabilidade das antocianinas do cálice de *Hibiscus sabdariffa* L.** 1999, 101f. Dissertação (mestrado em Ciência de Alimentos) - Curso de Pós Graduação em Ciência de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina.
21. CASCON, S. C.; CARVALHO, M. P.M.; MOURA, L. L.; GUIMARÃES, I. S. S.; PHILIP, T.; Corantes de Batata doce roxa para uso em alimentos. Rio de Janeiro: EMBRAPA, Boletim de pesquisa, n. 9., 1984.
22. CHEN; L.J.; HRAZDINA, G. Strutural aspects of anthocyanin-flavonoid complex formation and its role in plant color. **Phytochem**, v.20, p 297-303, 1981.
23. COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, S. **Introdução a métodos cromatográficos**. 7.ed. Campinas: Editora UNICAMP, 1997. 279P.
24. DAMASCENO, V. Corantes. Guerra dos sintéticos ressuscita os naturais. **Química e Derivados**, p.10-19, mar., 1988.
25. DANGLES, O.; WIGAND, M. C.; BROUILLARD, R. Anthocyanin anti-copigment effect. **Phytochemistry**, v. 31, n.11, p. 3811-3812, 1992.
26. DANTAS, T. L. P; QUADRI, M. G. N; QUADRI, M. B.; MOREIRA, R. F. P. M. Extração e Estudo da Estabilidade de Corante Natural (Antocianinas) de *Brassica Oleracea* (Repolho Roxo). In: Simpósio em Ciência de Alimentos- Alimentos & Saúde. Florianópolis, 7-8 de junho de 2001a.

27. DANTAS, T. L. P. Relatório de iniciação científica, 2001b.
28. DANTAS, T. L. P, Comunicação pessoal, 2001c.
29. DE LA MAZA, A.; PARRA, J. L.; BOSCH, P.; CODERCH, L. Large unilamellar liposomes for wool dyeing: stability of dye-liposome system and their application on untreated wool. **Textile Res. Journal**, v. 62, n. 7, p. 406-413, 1992.
30. DE LA MAZA, A.; PARRA, J. L. Unilamellar lipid bilayers as vehicles for azo disperse dyes on wool. **Textile Res. Journal**, v. 64, n. 5, p. 255-261, 1994.
31. DRABENT, R.; PLISZKA, B.; OLSZEWSKA T. Fluorescence properties of plant anthocyanin pigments. I. Fluorescence of anthocyanins in *Brassica oleracea* L. extracts. **J. Photochem. Photobiol. B: Biol.**, v. 50, p 53-58, 1999.
32. DZIEZAK, J. D. Microencapsulation and encapsulated ingredients. **Food Technol.**, v. 42, n. 4, p. 136, 1988.
33. FOSSEN, T.; ANDERSEN, O. M., et al. Characteristic anthocyanin Pattern from Onions and others *Allium* spp **Journal of Food Science**, v. 61, n. 4, p 703-706, 1996
34. FOSSEN, T.; ANDERSEN O. M. Cyanidin 3-O-(6"-succinyl- $\beta$ -glucopyranoside) and other anthocyanins from *Phragmites australis*. **Phytochem.**, v. 49, n. 4, p. 1065-1068, 1998.
35. FOSSEN, T.; ANDERSEN, O. M. Delphinidin 3'-galloylgalactosides from blue flowers of *Nymphaea caerulea*. **Phytochem.**, v. 50, p. 1185-1188, 1999.
36. FOSSEN, T.; LARSEN, A.; ANDERSEN, O. M. Anthocyanins from flowers and leaves of *Nymphaea* x *Marliacea* Cultivars. **Phytochemistry**, v. 48, n.5, p. 823-827, 1998.
37. FRANCIS, F. J. Food colorants: Anthocyanins. **Critical reviews in food science and nutrition**, v.28, p. 273-314, 1989.
38. FRANCIS, G. W.; ANDERSEN, O. M. Droplet counter-current chromatography of anthocyanins. **J. Chromatogr.**, v. 283, p.445-448, 1984.
39. FRITZ, W.; SCHLUNDER, E. U. Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon - I Adsorption Equilibria. **Chemical Engineering Science**, v. 36, p. 721-730, 1981.
40. GIUSTI, M. M.; WROLSTAD, R. E. Characterization of Red Radish Anthocyanins. **Journal of Food Science**, v. 61, n. 2, p 322-326, 1996.
41. GUIMARÃES, I. S. S.; CARVALHO, M. P. M.; SUNDFELD, E.; PHILIP T. Corantes naturais para alimentos: antocianinas de cascas de uvas. Rio de Janeiro; EMBRAPA. Boletim de Pesquisa nº 11, 1984. 29p.

42. GUIMARÃES, I. S. S.; CARVALHO, M. P. M.; VASCONCELLOS, H. O.; LEAL, N. R., ARAUJO, M. L. Extração de antocianinas de repolho roxo. Rio de Janeiro: EMBRAPA. Pesquisa em andamento. n. 6, 1986. 6p.
43. HARBONE, J. B. Comparative biochemistry of the flavonoids, Academic Press, New York, 1967, cap 1.
44. HARDAS, N.; DANVIRIYAKUL, S.; FOLEY, J. L.; NAWAR, W. W.; CHIACHOTI, P. Accelerated stability studies of microencapsulation anhydrous milk fat. **Lebensm. -Wiss. U. Technol.**, v. 33, p, 506-513, 2000.
45. HEINONEN, A.; MEYER, A. S.; FRANKEL, E. N. Antioxidant activity of berry phenols on human low-density lipoprotein and liposome oxidation. **J. Agric. Food Chem**, v. 46, p. 4107-4112, 1998.
46. HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v 70, p. 115-124, 1998.
47. HO, Y. S.; MCKAY, G. A. The sorption of lead(II) ions on peat. **Wat. Res**, v.33, n. 2, p. 578-584, 1999.
48. HOGAN, S. A.; MCNAMEE, B. F.; O'RIORDAN, E. D.; O'SULLIVAN, M. Emulsification and microencapsulation properties of sodium caseinate/carbohydrate blends. **Int. Dairy Journal**, v. 11, p. 137-144, 2001.
49. HOSHINO, T.; MATSUMOTO, U.; GOTO T. The stabilizing effect of the acyl group on the co-pigmentation of acylated anthocyanins with c-glucosylflavones. **Phytochem**, v. 19, p. 663-667, 1980.
50. HUMEAU, C.; ROVEL, B.; GIRARDIN, M. Enzymatic esterification of bixin by 1-ascorbic acid. **Biotechnology Letters**, v. 22, n.2, p. 165-168, 2000.
51. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. 3.ed. - São Paulo: O Instituto, 1985. v.1.
52. ISLAS, R. P; CARTER, E. J. V.; DOMÍNGUEZ, C. D.; MARTINEZ, S. T. Using biopolymer blends for shrimp feedstuff microencapsulation I. Microcapsule particle size, morphology and microstructure. **Food Reseach International**, v. 32, p. 367-374, 1999.
53. JACKMAN, R. L; YADA, R. Y.; TUNG, M. A. A review: separation and chemical properties of anthocyanins used for their qualitative and quantitative analysis. **Journal of Food Biochemistry**, v. 29, p. 279-308, 1987.
54. JACKMAN, R. L; SMITH, J. L. In: HENDRY, G. A. F. **Natural Food Colorants**. 1. ed. New York:: Blackie and Son Ltd, 1992. p. 183-241
55. KRAEMER-SCHAFHALTER, A.; FUCHS H.; PFENNAUSER, W. Solid-Phase Extraction (SPE) - a Comparison of 16 Materials for the Purification of Anthocyanins from *Aronia melanocarpa* var Nero. **J. Sci. Food Agric.**, 78, p.435-440, 1998.

56. LABUZA, T. P. Sorption phenomena in foods. **Food Technology**, v. 22, p. 263-268, 1968.
57. LEAHY, M. M.; ANANDARAMAN, S.; BANGS, W. E.; REINECCIUS, G. A. Spray drying of food flavours-II. A comparison of encapsulating agents for the drying of artificial flavours. **Perf. Flav.**, v. 8, n. 5, 1983.
58. LEE, H. S. ; HONG, V. Chromatographic analysis of anthocyanins. **Journal of Chromatography**, v. 624, p. 221-234, 1992.
59. LEWIS, C. E.; WALKER, J. R. L; LANCASTER, J. E. Effect of polysaccharides on the colour of anthocyanins. **Food Chem.** v. 54, p 315-319, 1995
60. LIN, R. I.; HILTON, B. W. Purification of commercial grape pigment. **Journal of Food Science**, v. 45, p. 297-306, 1980.
61. LU, T. S. et al. Acylated peonidin glycosides in the violet-blue cultivars of *Pharbitis nil*, **Phytochem**, v. 31, n. 2, p. 659-663, 1992.
62. MASEL, R.I. **Adsorption and reactions on solid surfaces**, Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1951.
63. MESHKO, V.; MARKOVSKA, L.; MINCHEVA, M.; RODRIGUES, A. E. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. **Was. Res**, v. 35, n. 14, p. 3357-3366, 2001.
64. MEYER, L. H. **Food Chemistry**. Michigan: The Publishing Company Inc. 4. ed. Printing. 1982. p. 239-249.
65. MILLER, G. L. **Analytical Chemistry**, v. 31, n. 3, p. 426- 428, 1959.
66. MOREIRA, R. F. P. M.; SOARES, J. L. JOSÉ, H. J. ; RODRIGUES, A. E. The removal of reactive dyes using high-ash char. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 18, n. 3, p. 327-336, 2001.
67. MORITTA,, T; VIEGAS, R. M. **Manual de soluções e reagentes, e solventes**. 2 ed. Edgar Blucher, 1995. p. 274-275
68. NAITO, K. et al. Acylated perlagonidin glycosides from a red potato. **Phytochemistry**, v. 47, n.1, p. 109-112, 1998.
69. O'BOYLE, A. R.; KASSAM, N. A.; RUBIN, L. J.; DIOSADY, L. L. Encapsulated cured-meatpigment and its application in nitrite-free ham. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 4, p. 807-812, 1992.
70. ONIMARU, R. S.; SILVA, D. P.; RÉ, M. I. Estudo da influência de parâmetros na microencapsulação de produtos voláteis por "spray drying". XXIV Cong. Bras. Sist. Part. - ENEMP, Uberlândia, MG, 1996.

71. OSZMIANSKI, J.; SAPIS, J. C. Anthocyanins in fruits of *Aronia melanocarpa* (chokeberry). **Journal of Food Science**, v. 53, n. 4, p. 1241-1242, 1988.
72. PENA, R. S.; RIBEIRO, C. C.; GRANDI, J. G. Aplicação de modelos matemáticos bi e tri-paramétricos na predição de isotermas de adsorção de umidade do guaraná (*Paullinia cupana*) em pó. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, n.1, 2000.
73. PENFIELD, M. P; CAMPBELL, A.M. **Experimental Food Science**. 3. ed. Academic Press, Inc. 1990.
74. PERRY, R. H. **Manual de Engenharia Química**, 5 ed. Rio de Janeiro, Guanabara dois, 1980.
75. PRADO, M. E. T.; ALONSO, L. F. T.; SALES, A. F.; PARK, K. J. Isotermas de sorção de tâmaras: determinação experimental e avaliação de modelos matemáticos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, n.1, 1999.
76. PRICE C. I. WROLSTAD R. E. Anthocyanin pigments of Royal Okanogan Huckleberry juice. **Journal of Food Science**, v. 60, n. 2, p. 369-374, 1995.
77. QUADRI, M.B. Comunicação Pessoal, 2001
78. RAMOS, L. A.; LUPETTI, K. O.; CAVALHEIRO, E. T. G.; FATIBELLO-FILHO, O. Utilização do extrato bruto de frutos de *Solanum nigrum L* no ensino de química. **Eclet. Quím**, v.25 São Paulo 2000.
79. RAYNER, P. B. Food and drink colors from natural sources. **Food Marketing and Technology**, v. 7, n. 1, p. 9-10, 1993.
80. RÉ, M. I. Microencapsulação em busca de produtos 'inteligentes'. **Ciência Hoje**, v. 27, n.162, p/ 24-29, jul, 2000.
81. RENAULT, J. H.; THÉPENIER, P.; ZÈCHES-HANROT, M.; LE MEN-OLIVIER L.; DURAND, A.; FOUCAULT, A.; MARGRAFF, R. Preparative separation of anthocyanins by gradient elution centrifugai partition chromatography. **J. Chromatogr**, v. 763, p. 345-352, 1997.
82. ROCKLAND, L. B. A new treatment of Hygroscopic equilibria: application to Walnuts (*Juglans regia*) and other foods. **Food Research**, v. 22, p. 604-628, 1957.
83. ROCKLAND, L. B. Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5° and 40°C. **Analytical Chemistry**, v. 32, n. 10, p. 1375-1376, 1960.
84. RODRIGUEZ-SAONA, L. E.; GIUSTI, M. M.; WROLSTAD, R. E. Color and pigment stability of Red Radish and Red-Fleshed Potato Anthocyanins in juice model systems. **Journal of Food Science**, v. 64, n. 3, p. 451-456, 1999.
85. ROSENBERG, M.; KOPELMAN, I. J.; TALMON, Y. A scanning eletron microscopy study of microencapsulation. **Journal of Food Science**, v. 50, p. 139-144, 1985.

86. ROSENBERG, M.; SHEU, T. Y. Microencapsulation of volatiles by spray drying in whey protein-based wall system. **Int. Dairy Journal**, v. 6, p. 273-284, 1996.
87. SAITO, N., et al., Acylated cyanidin glycosides in the violet-blue flowers of *Ipomoea purpurea*. **Phytochem.**, v. 40, n.4, p.1283-1289, 1995.
88. SANKARIKUTTY, B.; SREEKUMAR, M. M.; NARAYANAN, C. S.; MATHEW, A. G. Studies on Microencapsulation of Cardamon oil by spray drying technique. **J. Fd. Sci. Technol.**, v. 25, n. 6, p. 352-356, 1988.
89. SALWIN, H. Moisture level required for stability in dehydrated foods. **Food Technology**, v. 34, p. 1114-1121, 1963.
90. SANTIN, A. P. Estudo da secagem e da inativação de leveduras *Saccharomyces cerevisiae*. 1996. 134f. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) - Curso de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina.
91. SAPERS, G. M; JONES, S. B; PHILLIPS, J. G; Leakage of anthocyanins from skin of Thawed, frozen highbush blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.). **Journal of Food Science**, v. 50, p. 432-437, 1985.
92. SELIM, K.; TSIMIDOU, M.; BILIADERIS, C. G. Kinetic studies of degradation of saffron carotenoids encapsulated in amorphous polymer matrices. **Food Chemistry**, v. 71, p. 199-206, 2000.
93. SCHÄR, W.; RÜEGG, M. The evaluation of G.A.B. constants from water vapour sorption data. **Lebensm-Wiss. U. Technol**, v. 19, p. 225-229, 1985.
94. SHAHIDI, F.; HAN, X. Q. Encapsulation of food ingredients. **Critical Reviews in food science and nutrition**, v. 33, n. 6, p. 501-547, 1993.
95. SHAHIDI, F., PEGG, R. B. Encapsulation of the preformed cooked cured-meat pigment. **Journal of Food Science**, v. 56, n. 6, p. 1500-1504, 1991.
96. SHEU, T. Y.; ROSENBERG, M. Microencapsulation by spray drying ethyl caprylate in whey protein and carbohydrate wall systems. **Journal of Food Science**, v. 60, n. 1, p. 98-103, 1995.
97. SHEU, T. Y.; ROSENBERG, M. Microstructure of microcapsules consisting of whey proteins and carbohydrates. **Journal of Food Science**, v. 63, n. 3, p. 491-494, 1998.
98. SHI, Z.; BASSA, I. A.; GABRIEL, S. L.; FRANCIS F. J. Anthocyanin pigments of Sweet Potatoes - *Ipomoea batatas*. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 3, p. 755-757, 1992a.
99. SHI, Z.; LIN, M.; FRANCIS, F. J. Anthocyanins of *Tradescantia pallida*. Potential food colorants. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 3, p. 761-765, 1992b.

100. SILVA, D. P.; RÉ, M. I. Estudo da influência da viscosidade da emulsão na capacidade de retenção de microcápsulas produzidas em spray-dryer. XXIV Cong. Bras. Sist. Part. - ENEMP, Uberlândia, MG, 1996.
101. SMITH, P. S.; BEL, H. New starches for food applications. **Cereal Food World**, v. 31, n. 10, p. 724-726, 1986.
102. SOARES, J. L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. 1998. 83f. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) - Curso de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina.
103. SONDEIMER, E.; KERTESZ, Z. I. Anthocyanins pigments. **Analytical Chemistry**, v 20, n. 3, p 245-248, 1948.
104. Souza, M. S, M. Ativos microencapsulados encontram mais aplicações. **Química e derivados**, ed. 399, nov. 2001. Disponível em: <[www.quimica.com.br/quimicaederivados.htm](http://www.quimica.com.br/quimicaederivados.htm). Acesso em: 2 fevereiro 2001.
105. TERAHARA, N.; YAMAGUCHI, M. A.; SHISUKUISHI, K. Cyanidin 3-acetilrutinoside in Eurya japonica Berries. **Phytochemistry**, v.27, n.11, p. 3701-3703, 1988.
106. TERAHARA, N.; SHIOJI, T.; TOKI, K.; SAITO, N.; HONDA, T. Malonylated anthocyanins in Verbena flowers. **Phytochemistry**, v. 28, n. 5, p. 1507-1508, 1989.
107. TEH, L. S.; FRANCIS, F. J. Stability of anthocyanins from Zebrina pendula and Ipomoea tricolor in a model beverage. **Journal of Food Science**, v. 53, n. 5, p. 1580-1582, 1988.
108. TEIXEIRA NETO, R. O. Levantamento e aplicação de isotermas. In: Seminário sobre atividade de água em alimentos, 1, Campinas, 1987. **Resumos**, Campinas, ITAL, 1987.
109. The advantages of natural colors in food products. **Food Marketing and Technology**, v. 13, n.1, p. 12, 14-15, 1999.
110. TIMBERLAKE, C. F. Anthocyanins: occurrence extraction and chemistry. **Food Chem**, v. 5, p 69-80, 1980.
111. TORSKANGERPOLL, K.; FOSSEN, T.; ANDERSEN, O. M. Anthocyanins pigments of tulips. **Phytochemistry**, v. 52, p. 1687-1692, 1999.
112. TOPALLAR H. The adsorption isotherms of the bleaching of sunflower-seed oil. **T. of Chemistry**, v 22, p. 143-148, 1998.
113. TREVISAN, L. V.; BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. Anthocyanins organic acids and carbohydrates of *Mirrciaria jaboticaba*, Berg. **Journal of Food Science**, v, 37, n. 6, p 818-819, 1972.

114. TSUDA, T.; WATANABE, M.; OHSHIMA, K.; NORINOBUS, S.; CHOI, S. W.; KAWAKISHI, S.; OSAWA, T. J. **Agric. Food Chem.** v. 42, p. 2407-2410, 1994.
115. WAGNER, L. A.; WATHESEN, J. J. Stability of spray-dried encapsulated carrot carotene. **Journal of Food Science**, v. 60, n. 5, p. 1048-1053, 1995.
116. WALKER, G. M.; WEATHERLEY, L. R. Kinetics of acid dye adsorption on gac. **Wat. Res.**, v. 33, n. 8, p. 1895-1899, 1999
117. WROLSTAD, R. E.; STRUTHERS, B. J. Polyvinylpyrrolidone column chromatography of strawberry, rhubarb, and raspberry anthocyanins. **J. Chromatogr.** v. 55, p. 409-413, 1971.
118. WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. **Wat. Res.**, v. 35, n. 3, p. 613-618, 2001.
119. YEH, R. Y. L.; THOMAS, A. Color removal from dye wastewaters by adsorption using powdered activated carbon: mass transfer studies. **Chem. Tech. Biotechnol.**, v. 63, p 48-54, 1995.
120. YOSHII, H. et al. Flavor release from spray-dried maltodextrin/gum arabic or soy matrices as a function of storage relative humidity. **Inovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 2, p. 55-61, 2001.
121. YOSHITAMA, K. Caffeic acid 4- $\beta$ -Glucoside as the acyl moiety of the Senecio Cruentus Anthocyanins. **Phytochem.**, v 30, p. 186-187, 1981.