



XXV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos

Alimentação: a árvore que sustenta a vida

X CIGR Section IV International Technical Symposium

Food: the tree that sustains life

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

OBTENÇÃO DE MICROPARTÍCULAS DE ÓLEO DE ECHIU E ÁCIDO SINÁPICO: ESTUDO MORFOLÓGICO E OXIDATIVO

T.A. Comunian¹, L.F. Favaro¹, P. J. A. Sobral¹, I.A. Castro², C.S. Favaro-Trindade¹,

1-Universidade de São Paulo, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Av. Duque de Caxias Norte, 225, CP 23, CEP 13535 900, Pirassununga, SP, Brasil. – e-mail: (carmenft@usp.br)

2-Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Av. Professor Lineu Prestes, 580, Bairro Butantã, CEP 05434-070, São Paulo, SP, Brasil

RESUMO – O óleo de echium, óleo vegetal rico em ácidos graxos ômega-3 (ω -3), tem alto teor do ácido graxo estearidônico, além de uma proporção de ω -3 para ω -6 que não é encontrado em outro óleo, no entanto, é instável. Duas estratégias que minimizariam esse problema seriam a microencapsulação e a adição de um antioxidante. O objetivo deste trabalho foi a coencapsulação do óleo de echium e ácido sinápico, substância antioxidante, por emulsão seguida de atomização ou liofilização e análise das micropartículas em relação sua morfologia por microscopia eletrônica de varredura e a oxidação do óleo por Rancimat. Foram obtidas partículas de formato arredondado e sem formato definido para os tratamentos obtidos por atomização e liofilização, respectivamente, e o óleo encapsulado demorou mais tempo para oxidar do que o óleo livre. Portanto, conclui-se que o processo de encapsulação promoveu o aumento da estabilidade oxidativa do óleo, obtendo-se veículos que trarão benefícios à saúde dos consumidores.

ABSTRACT – The echium oil, vegetable oil rich in omega-3 fatty acids (ω -3), has high content of fatty acid stearidonic and a ratio of ω -3 to ω -6 that is not found in other oil, however, it is unstable. Two strategies that may minimize this problem would be the microencapsulation and the addition of an antioxidant. The objective of this work was the coencapsulation of echium oil and sinapic acid, antioxidant agent, by emulsion followed by spray-drying or lyophilization and the analysis of the microparticles in relation to their morphology by scanning electron microscopy and oxidation of oil by Rancimat. Particles of rounded shape and undefined format were obtained for treatments produced by spray-drying and freeze-drying, respectively, and the encapsulated oil took longer to oxidize than the unencapsulated. Therefore, it is concluded the encapsulation process promoted the increase of the oxidative stability of the oil, resulting in vehicles that will bring health benefits to consumers.

PALAVRAS-CHAVE: ácidos graxos ômega-3; composto fenólico; goma arábica; spray-drying; liofilização.

KEYWORDS: omega-3 fatty acids; phenolic compound; arabic gum; spray-drying; freeze-drying.

1. INTRODUÇÃO

Os ácidos graxos ômega-3 (ω -3) são compostos amplamente utilizados em produtos alimentícios, farmacêuticos e cosméticos devido seus efeitos benéficos à saúde (Kralovec et al., 2012). O óleo extraído da semente de echium (*Echium plantagineum* L.) contém de 9 a 16% do ácido graxo estearidônico, 14% do ácido linoléico, 10% do ácido gama-linolênico e 33% do alfa-linolênico (Berti



et al., 2007). No entanto estes compostos são muito instáveis, o que dificulta sua aplicação em alimentos. Dessa maneira, duas estratégias que solucionariam essas limitações seriam: (1) adição de um composto com ação antioxidante – compostos fenólicos - e (2) a microencapsulação.

A microencapsulação é uma técnica em que um ou mais compostos (núcleo ou fase interna) são cercados ou imobilizados por um ou mais materiais (material de parede), a fim de serem protegidos contra fatores externos, dentre outras aplicações. O método de emulsão seguida pelas técnicas de spray drying e liofilização consiste no preparo de uma mistura de dois líquidos imiscíveis (fase aquosa e fase oleosa), submetida à atomização à alta temperatura (spray drying) ou ao congelamento seguida de sublimação em condições de vácuo e baixa temperatura (liofilização).

Já o composto fenólico ácido sinápico tem sido de grande interesse na indústria de alimentos devido seus efeitos benéficos sobre a saúde humana, atuando como agente antioxidante (Lee et al., 2013) e tem sido muito estudado em relação ao efeito neuroprotetor contra a doença de Alzheimer (Lee et al., 2012), à hipertrofia cardíaca e dislipidemia (Roy & Prince, 2013).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi coencapsular o óleo da semente de echium e o composto fenólico ácido sinápico, e estudar a morfologia das micropartículas e a oxidação do óleo encapsulado, a fim de se obter veículos inovadores que trarão benefícios à saúde dos consumidores.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Materiais

Como fonte de ômega-3 foi utilizado óleo extraído da semente de echium (*Echium plantagineum* L.) (NEWmega™ Echium Oil, Ref.15200/ De Wit Speciality Oils, Tescel, Holanda). O composto fenólico ácido sinápico e a goma arábica foram obtidos da Sigma Chemical Co. (St. Louis, MO, Estados Unidos) e da Nexira (São Paulo/SP, Brasil). Polirricinoleato de poliglicerol (PGPR 90), utilizado como emulsificante, foi obtido da DuPont™ Danisco (Cotia, São Paulo/ Brasil).

2.2 Estudo das emulsões

Para a elaboração da emulsão simples óleo em água (O/A), foi utilizado óleo de echium como fase oleosa e solução de goma arábica (GA) 30% (m/m) como fase aquosa. Foram preparadas quatro formulações, variando-se a proporção de fase oleosa para fase aquosa e a presença do emulsificante PGPR 90 (1% - m/m em relação ao óleo, adicionado na fase oleosa), como apresentado na Tabela 1. As emulsões foram observadas visualmente em uma proveta à temperatura ambiente e também por microscopia ótica durante o período de 24 horas. Além disso, e estabilidade das emulsões e tamanho de gotículas foram analisados com auxílio do equipamento de dispersão e analisador de estabilidade (LumiSizer, Berlim/ Alemanha) à 4.000 rpm na temperatura de 25 °C e 2325,44 RCA.

Tabela 1- Composição de cada emulsão testada.

Formulações	Fase oleosa	Fase aquosa	Proporção de fase oleosa: fase aquosa (v:v)
T1	Óleo de echium	Solução de GA	1:2
T2	Óleo de echium	Solução de GA	1:3
T3	Óleo de echium + PGPR	Solução de GA	1:2
T4	Óleo de echium + PGPR	Solução de GA	1:3



2.3 Incorporação do ácido sinápico, obtenção e caracterização das micropartículas

O ácido sinápico foi adicionado na solução da goma arábica sob agitação magnética por 1 min, antes do preparo da emulsão. As emulsões foram congeladas em um freezer (-18 °C) e liofilizadas (Terroni, São Carlos, SP – Brasil) por 24 horas. Além disso, as amostras também foram secas por atomização, utilizando um spray dryer modelo LM MSD 1.0 (Labmaq, Ribeirão Preto, Brasil), com vazão do ar de aquecimento de 2,50 m/s, temperatura de entrada do ar de 150 °C, vazão de alimentação de 0,6 L/h e diâmetro do bico injetor de 1,2 mm. Dessa maneira, foram obtidos oito tratamentos, como apresentado na Tabela 2. Esses tratamentos foram analisados em relação a morfologia por microscopia eletrônica de varredura e submetidos a oxidação acelerada por Rancimat.

Tabela 2- Composição de cada tratamento.

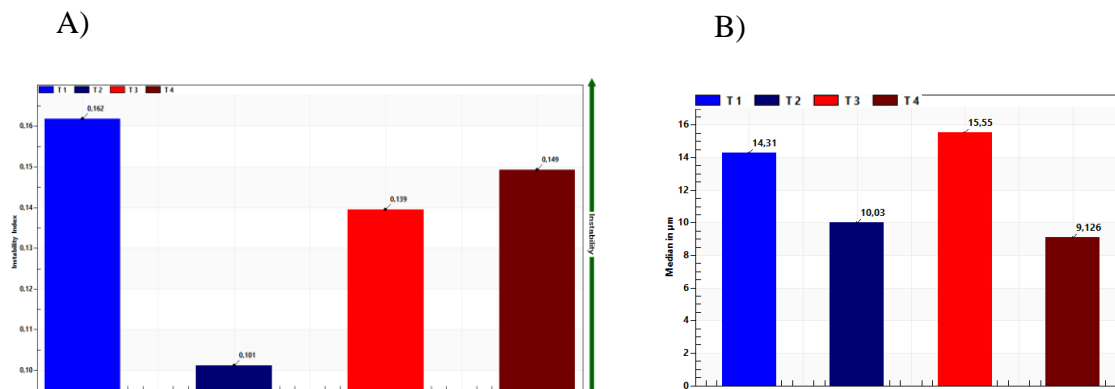
Tratamentos	Concentração de ácido sinápico (ppm em relação a massa de óleo)	Tipo de secagem
S0	000	Spray dryer
S200	200	Spray dryer
S600	600	Spray dryer
S1000	1000	Spray dryer
L0	000	Liofilização
L200	200	Liofilização
L600	600	Liofilização
L1000	1000	Liofilização

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para a escolha da melhor emulsão a ser utilizada, antes da aplicação do ácido sinápico, 4 formulações foram testadas, variando-se a proporção da fase aquosa e oleosa e a presença do emulsificante PGPR90, como mencionado na Tabela 1. Todas as emulsões foram estáveis visualmente dentro do período de 7 dias. Dessa maneira, a fim de escolher a emulsão mais estável, as mesmas foram analisadas com auxílio do equipamento LumiSizer (Berlim/ Alemanha), utilizando as condições as quais estimassem o período de 48 dias de armazenamento das amostras. A formulação referente ao teste 2 (1:3 de fase oleosa: fase aquosa) foi a mais estável, apresentando o menor índice de instabilidade (0,101), como observado nas Figura 1A. Com a utilização do mesmo equipamento foi possível a obtenção do tamanho de gotículas médio e da distribuição do tamanho de gotículas para cada emulsão testada. Foram obtidos tamanhos médios de 9 a 15 µm, como observado na Figura 1B. As formulações com a mesma proporção de fase oleosa para fase aquosa apresentaram tamanhos médios de gotículas semelhantes, como era o esperado. A presença do PGPR 90 não influenciou no tamanho médio da gotícula e todas as emulsões apresentaram distribuição de tamanho de gotícula com comportamento unimodal.

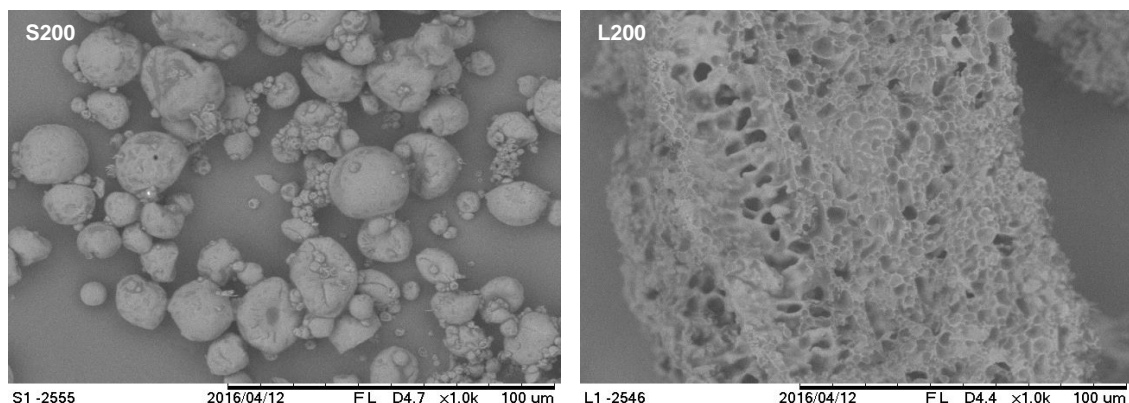
De acordo com o exposto, a emulsão referente ao teste 2 foi a emulsão escolhida para a aplicação do ácido sinápico e continuação da pesquisa.

Figura 1- A) índice de instabilidade para cada emulsão; B) valores médios de tamanho de gotículas para cada emulsão.



Em relação as micropartículas obtidas por spray dryer, não foi possível verificar diferença entre as partículas produzidas com diferentes concentrações de ácido sinápico. De maneira geral, as micropartículas apresentaram tamanhos variados, formato arredondado e superfície com formação de concavidades (Figura 2). Em relação aos tratamentos liofilizados, também não foi verificado diferença na morfologia dentre os tratamentos L0, L200, L600 e L1000 de acordo com a adição do ácido sinápico, uma vez que foram obtidos materiais de formato não definido. O formato arredondado das partículas obtidas por atomização tem a vantagem de facilitar a aplicação e o escoamento do material, propriedades que não são possíveis com o material obtido por liofilização. Por outro lado, a secagem por liofilização não utiliza altas temperaturas como a atomização, o que torna menor a chance de degradação do óleo por oxidação durante o processo de secagem.

Figura 2- Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura.



Em relação a oxidação acelerada por Rancimat, os tratamentos secos por atomização apresentaram valores de índice de oxidação dentro da faixa de 7,8 a 9,5 horas, enquanto que o óleo não encapsulado oxidou em 5,3 horas (Tabela 3). Ou seja, a encapsulação e secagem por atomização aumentou a estabilidade oxidativa do óleo em 3 horas. A aplicação do ácido sinápico como agente



antioxidante para os tratamentos secos por spray dryer foi significativa quando aplicado em altas concentrações, como no tratamento S1000, em que a estabilidade oxidativa do óleo foi aumentada em 4 horas em comparação com o óleo puro.

Já os tratamentos liofilizados apresentaram valores de índice de oxidação entre 10,4 e 12,9 horas. Ou seja, o processo de encapsulação por emulsão seguido da liofilização promoveu o aumento da estabilidade oxidativa do óleo em 2 vezes, enquanto que a adição do ácido sinápico (tratamento L600) aumentou a estabilidade do óleo em 2,5 vezes. Em outras palavras, a secagem por liofilização foi mais efetiva do que a secagem por spray dryer.

Tabela 3- Valores de índice de oxidação, medido em horas, para cada tratamento e para o óleo não encapsulado.

Tratamentos	Índice de oxidação (horas)
S0	8,14 ± 0,03 ^{cd}
S200	7,88 ± 0,51 ^d
S600	8,83 ± 0,15 ^{cd}
S1000	9,53 ± 0,71 ^{bcd}
L0	10,49 ± 0,21 ^{abc}
L200	11,71 ± 0,74 ^{ab}
L600	12,94 ± 1,03 ^a
L1000	11,55 ± 1,00 ^{ab}
Óleo puro	5,31 ± 0,02 ^e

4. CONCLUSÕES

Micropartículas de óleo de echium e ácido sinápico foram produzidas com sucesso pela técnica de emulsão seguida de spray drying ou liofilização. A goma arábica pode ser utilizada como carreador e o ácido sinápico como antioxidante, uma vez que esses compostos promoveram a proteção do óleo.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa de doutorado de T. A. Comunian (Processo 2013/25862-5) e De Wit Speciality Oils pela doação do óleo de echium.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Berti, M., Johnson, B.L., Dash, S., Fischer, S., Wilckens, R. Hevia, F. (2007). Echium: A source of stearidonic acid adapted to the northern great plains in the US. *Issues in new crops and new uses*. ASHS Press, Alexandria.

Kralovec, J.A., Zhang, S., Zhang, W., & Barrow, C.J. (2012). A review of the progress in enzymatic concentration and microencapsulation of omega-3 rich oil from fish and microbial sources. *Food Chemistry*, 131, 639-644.

Lee, H.E., Kim, D.H., Park, S.J., Kim, J.M., Lee, Y.W., Jung, J.M., Lee, C.H., Hong, J.G., Liu, X., Cai, M., Park, K.J., Jang, D.S., Ryu, J.H. (2012). Neuroprotective effect of sinapic acid in a



mouse model of amyloid β 1-42 protein-induced Alzheimer's disease. *Pharmacology, Biochemistry and Behavior*, v.103, p.260-266.

Lee, J.H., Park, K.H., Lee, M-H., Kim, H-T., Seo, W.D., Kim, J.Y., Baek, I-Y., Jang, D.S., Ha, T.J. (2013). Identification, characterization, and quantification of phenolic compounds in the antioxidant activity-containing fraction from the seeds of Korean perilla (*Perilla frutescens*) cultivars. *Food Chemistry*, v.136, p.843-852.

Roy, S.J., Prince, P.S.M. (2013). Protective effects of sinapic acid on cardiac hypertrophy, dyslipidaemia and altered electrocardiogram in isoproterenol-induced myocardial infarcted rats. *European Journal of Pharmacology*, v.699, p.213-218.