

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

MALANNA KAUANNE GOMES DO NASCIMENTO

AVALIAÇÃO DE BIOADITIVOS ANTIOXIDANTES SOBRE A
ESTABILIDADE OXIDATIVA DO ÓLEO DE LINHAÇA (*LINUM
USITATISSIMUM L.*) ENCAPSULADO

JOÃO PESSOA – PB

2017

Malanna Kauanne Gomes do Nascimento

Avaliação de bioaditivos antioxidantes sobre a estabilidade oxidativa
do óleo de linhaça (*Linum usitatissimum* l.) encapsulado

JOÃO PESSOA - PB

2017

Malanna Kauanne Gomes do Nascimento

Avaliação de bioaditivos antioxidantes sobre a estabilidade oxidativa
do óleo de linhaça (*Linum usitatissimum* L.) encapsulado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, do Centro de Tecnologia, da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientadora: Prof^a. Dra. Angela Maria Tribuzy de Magalhães Cordeiro

Co-Orientadora: Prof^a. Dra. Ana Luiza Mattos Braga

JOÃO PESSOA –PB

2017

N244a Nascimento, Malanna Kauanne Gomes do
Avaliação de bioaditivos antioxidantes sobre a estabilidade oxidativa do óleo de linhaça (*Linum usitatissimum* L.) encapsulado / Malanna Kauanne Gomes do Nascimento. - João Pessoa, 2017.
85 f.: il. -

Orientadora: Angela Maria Tribuzy de Magalhães Cordeiro.
Coorientadora: Ana Luiza Mattos Braga.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/ CT

1. Tecnologia dos Alimentos. 2. Óleo de Linhaça.
3. Rancimat. 4. Óleo Encapsulado. 5. *Uncaria tomentosa*.
6. *Stryphnodendron adstringen*. Título.

UFPB/BC

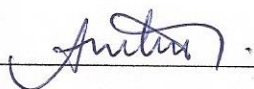
CDU: 664(043)

MALANNA KAUANNE GOMES DO NASCIMENTO

AVALIAÇÃO DE BIOADITIVOS ANTIOXIDANTES SOBRE A ESTABILIDADE
OXIDATIVA DO ÓLEO DE LINHAÇA (*LINUM USITATISSIMUM L.*) ENCAPSULADO

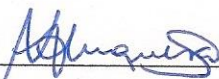
Dissertação aprovada em: 21/06/2017

BANCA EXAMINADORA:



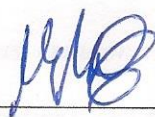
Profª Drª Angela Maria Tribuzy de Magalhães Cordeiro – DTA/CTDR/UFPB

Presidente da Banca examinadora



Profª Drª Nataly Albuquerque dos Santos – DTA/CTDR/UFPB

Membro externo



Profª Drª Marta Maria Conceição – PPGCTA/UFPB

Membro interno

Dedico:

À Deus, criador da minha vida, à Ele toda honra e toda glória;

Ao meu pai Hermilton (in memoriam), que lutou muito por mim, sem ele nada disso seria possível!

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à Deus, que me sustenta e me deu o sopro da vida. E que me faz superar desafios mesmo quando eu penso que não sou capaz, e por me dar grandes oportunidades e pessoas tão maravilhosas em minha vida.

Agradeço ao meu pai Hermilton (*in memoriam*) que passou sua vida investindo em mim, que sempre acreditou em meu potencial e me ensinou como ser um ser humano bom, à quem eu devo a vida e vou amar para todo o sempre.

Ao meu noivo Jonildo, por seu companheirismo, dedicação, por nunca me deixar só e por todos os dias me dar um novo motivo para nunca desistir e por ser o maior incentivador na superação de meus limites.

Agradeço à minha orientadora Prof^a Angela Tribuzy, pela orientação, pelo apoio, por me tratar como filha. Agradeço por todas as oportunidades e incentivos.

Agradeço à minha co-orientadora Ana Braga, por acompanhar e incentivar meu crescimento. Agradeço por todas as oportunidades.

Agradeço aos meus familiares, em especial meus avós Luiz e Luzinete, quem me deram todo o apoio psicológico para concluir minhas atividades do mestrado, que sempre estão presentes em minha vida, mesmo morando tão distantes, e por serem meu melhor motivo para vencer.

Agradeço à minha mãe Luciana, por me tornar uma pessoa mais forte.

À grande amiga Cris Grisi, em quem eu me espelho e inspiro. Muito obrigada por sua companhia, paciência e por compartilhar um pouco de seu conhecimento comigo, por todos os bons momentos e os nem tão bons que tivemos. Obrigada por ser a melhor pessoa que o mestrado me deu.

A meus amigos da turma do mestrado, Dalyane, Rodrigo, Carine, Fabíola, Fabricia, Ana, Leanderson, Mikaele, Jéssica, pelos momentos vividos juntos, que tornaram mais leve nossos trabalhos. Obrigada por dividirem comigo as angústias e alegrias. Foi muito bom conhecer e poder contar com vocês!

Agradeço ao Jayme, Elizabeth, Isis, Bruno Davinci, por me fazerem rir, me darem todo apoio e terem compartilhado bons momentos comigo!

À minha mestre Rancimat Joana, por sempre estar disponível a compartilhar seus conhecimentos.

Agradeço à doutora mais iluminada do Lacom, Maristela, por sempre ter uma palavra de apoio e conforto. Obrigada pela amizade!

Aos funcionários terceirizados do CTDR, seu Marcos, dona Cristina, seu Geraldo, seu Rinaldo e seu Luíz que sem a ajuda eu não teria concluído minhas análises,

À todos os técnicos dos laboratórios do CTDR, em especial Claudinha, Heloísa, Diego, Alline Souza, Gisleânia, Bosco e Hebert.

Aos professores que fazem parte do PPGCTA, do LACOM e do CTDR.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos

Agradeço às professoras da banca examinadora, Nataly Albuquerque e Marta Maria, pela disponibilidade e contribuições acerca da dissertação.

À Capes pela bolsa concedida.

“Não temas, porque eu sou contigo; não te assombres, porque eu sou teu Deus; eu te fortaleço, e te ajudo, e te sustento com a destra da minha justiça.”

Isaías 41:10

RESUMO

O óleo de linhaça é um óleo nutricional que tem em sua constituição ácidos graxos insaturados, com destaque o alfa-linolênico. Devido as insaturações presentes na cadeia carbônica de seus ácidos graxos, este óleo se torna alvo de agentes oxidantes, como os radicais livres que atuam no desencadeamento dos processos oxidativos. Consequentemente, há a necessidade em resguardar esta matriz oleaginosa contra os efeitos da degradação oxidativa, alguns métodos utilizados para protegê-lo são o uso de bioaditivos antioxidantes, a utilização de encapsulação ou o uso combinado destes. Com isso, o objetivo deste trabalho foi desenvolver partículas de óleo de linhaça (*Linum usitatissimum* L.), produzidas a partir da tecnologia de gelificação iônica, utilizando os vegetais unha de gato (*Uncaria tomentosa*) e de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*) como antioxidantes naturais. Foi avaliado o potencial antioxidante dos bioativos, através do controle da estabilidade oxidativa do óleo de linhaça particulado, utilizando o método Rancimat. Os extratos vegetais avaliados apresentaram-se como potenciais fontes de antioxidantes pelos resultados analisados de compostos fenólicos. Na avaliação dos extratos pelos métodos DPPH (sequestro de radicais livres) e FRAP (redução do ferro), confirmou-se a ação antioxidante sendo superior o extrato de unha de gato pelos dois mecanismos estudados. No perfil fenólico determinado por cromatografia líquida de alta eficiência foram identificados 12 compostos fenólicos no extrato de unha de gato e 9 compostos fenólicos no extrato de barbatimão. A caracterização do óleo obtido das sementes de linhaça indicou bom estado de conservação e confirmou um alto grau de insaturação, com a presença majoritária do ácido α -linolênico, indicando que o óleo é importante fonte de ácidos graxos, consequentemente apresentando baixa estabilidade oxidativa. A partir da tecnologia de encapsulação por gelificação iônica foi possível obter uma partícula de óleo de linhaça com concentração de interesse industrial, com alta eficiência de encapsulação e boa estabilidade oxidativa, aliado ao uso de substâncias naturais antioxidantes obtidos dos extratos de barbatimão e unha de gato. As curvas de estabilidade oxidativas obtidas pelo equipamento Rancimat mostraram que as partículas de óleo de linhaça expressaram maior resistência a oxidação do que os óleos fluidos, sendo as partículas contendo extrato antioxidante de unha de gato as que demonstraram maior efeito protetor, demonstrando que a encapsulação é uma alternativa promissora para retardar a oxidação de oleaginosas, aliadas ao uso de bioativos aplicados como antioxidantes. O aumento do efeito protetor dos antioxidantes naturais e da tecnologia de encapsulação confirmado pela análise acelerada pelo teste Rancimat justificam a transformação do óleo líquido em óleo particulado, pois auxilia na estabilidade oxidativa, permitindo sua aplicação.

Palavras-chave: Rancimat; óleo encapsulado; *Uncaria tomentosa*; *Stryphnodendron adstringens*.

ABSTRACT

Linseed oil is a nutritional oil that has in its constitution unsaturated fatty acids, especially alpha-linolenic. Due to the unsaturations present in the carbonic chain of its fatty acids, this oil becomes the target of oxidizing agents, such as free radicals that act in the triggering of oxidative processes. Consequently, there is a need to protect this oleaginous matrix against the effects of oxidative degradation. Then, some methods be used to protect it like antioxidant bio-additive, encapsulation thecnics or the combined use of these. The objective of this work was to develop linseed oil particles (*Linum usitatissimum* L.), produced using ionic gelation technology, using cat's claw (*Uncaria tomentosa*) and barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*) extracts as natural antioxidants. The antioxidant potential of the bioactives was evaluated by controlling the oxidative stability of the flaxseed oil by Rancimat method. The extracts evaluated presented as potential sources of antioxidants by the analyzed results of total phenolic compounds. In the evaluation of the extracts by the DPPH (free radical sequestration) and FRAP (iron reduction) methods, the antioxidant action was confirmed, being superior the cat's nail extract by the two mechanisms studied. The phenolic profile determined by high performance liquid chromatography identified 12 phenolic compounds in the cat nail extract and 9 phenolic compounds in the barbatimão extract. The characterization of the oil obtained from flax seeds indicated a good state of conservation and confirmed a high degree of unsaturation. The presence of α -linolenic acid indicate that the oil is an important source of fatty acids, consequently presenting low oxidative stability. From the ionic gelation encapsulation technology it was possible to obtain a particle of linseed oil with industrial interest concentration. Plus it, high encapsulation efficiency and good oxidative stability together with the use of natural antioxidants obtained from barbatimão extracts and cat's claw. The oxidative stability curves obtained by Rancimat showed that linseed oil particles expressed greater resistance to oxidation than the fluid oils. And the particles containing the cat's claw antioxidant extract showed the greatest protective effect, demonstrating that the encapsulation is A promising alternative to retard the oxidation of oleaginous, combined with the use of antioxidants bio-additives. The increase in the protective effect of the natural antioxidants and the encapsulation technology were confirmed by the accelerated analysis by Rancimat test, justify the transformation of the liquid oil into particulate oil, as it assists in the oxidative stability, allowing its application.

Keywords: Rancimat; Oil encapsulation; *Uncaria tomentosa*; *Stryphnodendron adstringen*.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ALA	Ácido linolênico
ANOVA	Análise de variância
AOAC	<i>Official Methods of Analysis</i>
AOCS	<i>American Oil Chemists' Society</i>
AAT	Atividade Antioxidante Total
BA	Barbatimão
BHA	butil hidroxianisol
BHT	butil hidroxitolueno
EC₅₀	Concentração eficiente para reduzir em 50% a concentração inicial de DPPH•
CFT	Conteúdo de fenólicos totais
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
DPPH•	2,2-difenil-1-picril-hidrazila
EAG	Equivalente de ácido gálico
EPA	Environmental Protection Agency
FAT	Fibra alimentar total
FAO	<i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>
FRAP	<i>Ferric Reducing Antioxidant Power</i>
GC-MS	Cromatografia à Gás acoplada ao Espectrômetro de Massa
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
PI	Período de Indução
PUFA	Ácidos graxos polinsaturados
RENAME	Relação Nacional dos Medicamentos Essenciais do Governo Brasileiro

SFA	Ácidos graxos saturados
TBHQ	<i>terc</i> -butil hidroquinona
TPTZ	2, 4, 6 – Tri (2-piridil) – 1,3,5 – triazina
TROLOX	6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-ácido carboxílico
UG	Unha de gato
VP	Valor de peróxido
WHO	<i>World Health Organization</i>
TFT	Teor de Fenólicos Totais

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1 ALIMENTOS FUNCIONAIS.....	15
2.2 ÓLEO DE LINHAÇA.....	16
2.3 ANTIOXIDANTES E SUAS FONTES NATURAIS.....	19
2.4 IMPORTÂNCIA DAS PLANTAS COMO BIOADITIVOS ANTIOXIDANTES	21
2.5 UNHA DE GATO (<i>UNCARIA TOMENTOSA</i>)	23
2.6 BARBATIMÃO (<i>STRYPHNODENDRON ADSTRINGENS</i>).....	24
2.7 ENCAPSULAÇÃO.....	26
2.8 ENCAPSULAÇÃO POR GELIFICAÇÃO IÔNICA.....	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1 MATERIAIS	31
3.1.1 Material vegetal:.....	31
3.1.2 Reagentes e outros.....	31
3.2 MÉTODOS	32
3.2.1 Extração e caracterização do óleo de linhaça	32
3.2.2 Obtenção e caracterização dos extratos vegetais.....	32
3.2.2.1 Elaboração dos extratos vegetais antioxidantes	32
3.2.2.2 Teor de fenólicos Totais (TFT).....	33
3.2.2.3 DPPH sequestro do radical livre	33
3.2.2.4 FRAP (poder antioxidante de redução do ferro)	33
3.2.2.5 HPLC.....	34
3.2.3 Preparo das cápsulas de óleo de linhaça por gelificação iônica	34
3.2.3.1 Caracterização do óleo particulado de linhaça	36
3.2.3.2 O teor de óleo superficial das partículas	36
3.2.3.3 Eficiência de encapsulação	36
3.2.3.5 Estabilidade oxidativa do óleo de linhaça fluido e particulado.....	37
3.2.4 Análises estatísticas	37
REFERENCIAS	38
4. RESULTADOS.....	49
Efeito de bioaditivos antioxidantes sobre a estabilidade oxidativa de óleo de linhaça (<i>Linum usitatissimum</i> L.) fluido ou encapsulado.....	50
5. CONCLUSÕES	74

APÊNDICE A	75
APÊNDICE B	76
ANEXO A – Certificado I Encontro Nacional da Agroindustria	82
ANEXO B - Certificado II Encontro Nacional da Agroindustria.....	83
ANEXO C – Resumo III Encontro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional.....	84
ANEXO D – Comprovante de submissão do artigo para Revista Alimentação Humana.....	85

1. INTRODUÇÃO

A população tem optado pelo consumo de alimentos mais saudáveis, substituindo os produtos que são prejudiciais, por dietas balanceadas e alimentos que preservem a saúde e aumentem a qualidade de vida. Os alimentos que têm alto valor nutricional, e possuem ingredientes ativos em sua constituição capazes de fornecer benefícios à saúde, são os alimentos funcionais. Isto ocorre, devido ação dos alimentos nas funções metabólicas e fisiológicas do organismo.

São encontrados no mercado diversos produtos com potencial funcional, dentre eles, alimentos compostos por ácidos graxos polinsaturados destacando os ômega 3 e 6, que podem estar presentes em peixes de água fria, sementes de linhaça e óleos vegetais. Estes alimentos estão relacionados à prevenção de doenças cardíacas e doenças crônicas (PATRA, 2011; PATRA e SAXENA, 2010).

O óleo de linhaça (*Linum usitatissimum* L.), extraído a partir da semente do linho, é a fonte vegetal mais rica em ácidos graxos ω -3, cerca de 50-55% dos lipídios totais da semente, são desses ácidos graxos insaturados, também denominados de α -linolênico (PETROVIC et al., 2012; KHATTAB e ZEITOUN, 2013). Em virtude de sua composição, este óleo é um importante alimento funcional e seu consumo está associado com benefícios para a saúde, podendo ser utilizado na prevenção de doenças.

Devido a presença das duplas ligações na cadeia principal dos ácidos graxos insaturados, o óleo de linhaça é altamente instável e susceptível à rancidez oxidativa. O processo de oxidação do óleo pode ser iniciado a partir da presença de oxigênio, causando uma reação em cadeia e a formação de radicais livres. Os produtos dessa reação não são desejáveis, pois há a formação de *off flavors*, produtos de alta toxicidade, causando a depreciação do produto. Dessa forma, busca-se métodos para resguardar esta matriz oleaginosa.

Uma maneira de impedir ou retardar o início da oxidação lipídica é o uso de antioxidantes. A indústria de alimentos ainda utiliza substâncias sintéticas, para controlar os processos oxidativos dos óleos e gorduras, altamente eficientes, porém com efeitos adversos à saúde ou até mesmo tendo seu consumo proibido em vários países por apresentarem problemas de segurança e suspeita de efeitos cancerígenos (CAROCHO et al., 2015). Motivo

este que impulsionam várias pesquisas na busca de produtos naturais com potencial ação antioxidante que possam substituí-los (BURDA e OLESZEK, 2011; ANAND e SATI, 2013).

Nos vegetais, ervas, cascas de árvores, sementes e óleos essenciais estão as maiores fontes de compostos bioativos antioxidantes, neles estão presentes ácidos fenólicos, flavonoides, taninos, tocoferóis, dentre outras moléculas que podem sequestrar os radicais livres. Entre várias espécies vegetais, a *Uncaria tomentosa*, conhecida como unha de gato e *Stryphnodendron adstringens* comumente chamada barbatimão são conhecidas como plantas medicinais, conferindo várias ações clínicas, inclusive antioxidante (MINATEL et al, 2010; CAON, 2014).

Outro método eficaz em proteger materiais hidrofóbicos contra às reações de oxidação é a encapsulação. Os óleos com alto teor de ácidos graxos polinsaturados estão entre os compostos de maior interesse de encapsulação, pois apresentam instabilidades que promovem reações indesejáveis, comprometendo a bioatividade e biodisponibilidade destes nutrientes na matriz alimentícia (CHAMPAGNE e FUSTIER, 2007; TONON et al., 2011). As técnicas de encapsulação proporcionam aumento da estabilidade, influenciam a liberação de substâncias e mascaram *flavor* e sabores indesejáveis. Há uma variedade de técnicas para transformar óleos fluidos em partículas, incluindo a coacervação, a gelificação iônica e o spray-drying, que aprisionam o composto ativo dentro de um material de proteção (TEWATAGNE et al., 2007).

Considerando a necessidade de proteger alimentos funcionais ricos em ácidos graxos essenciais das reações oxidativas de forma a estender a vida útil, o presente estudo teve como objetivo desenvolver e caracterizar partículas de óleo de linhaça a partir da tecnologia de encapsulação por gelificação iônica; avaliar a estabilidade oxidativa do óleo particulado e óleo fluido, pelo método Rancimat, bem como a influência da aplicação de substâncias antioxidantes presentes nos vegetais unha de Gato e Barbatimão, como bioaditivos; e avaliar o potencial antioxidante dos extratos vegetais através da determinação da atividade antioxidante e o perfil de ácidos fenólicos e flavonoides.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ALIMENTOS FUNCIONAIS

O termo alimento funcional tornou-se conhecido, por volta dos anos 80 no Japão. Dá-se este nome aos alimentos que além de fornecer nutrição ao organismo, também é cientificamente reconhecido são capazes de agir na prevenção e manutenção da saúde e em mudanças benéficas das funções fisiológicas do organismo (BALDISSERA et al., 2011).

A legislação vigente determina que um produto é considerado funcional quando o alimento em si ou os compostos bioativos presentes nele, apresente além de suas funções nutricionais básicas, efeitos benéficos à saúde. A propriedade funcional de um alimento é relativa à função metabólica e fisiológica sobre o crescimento, desenvolvimento, manutenção e outras funções normais do organismo humano (ANVISA, 1999).

Mas de acordo com Baldissera (2011), para que um alimento possa ser considerado funcional, deve-se obedecer a alguns critérios, como:

- Realizar ação metabólica ou fisiológica;
- Ser eficaz em quantidades não tóxicas;
- Poder ser utilizado para reduzir o risco e/ou tratar doenças;
- Ser capaz de fornecer benefícios na alimentação reforçando a dieta por meio da ingestão de nutrientes específicos.

O desenvolvimento de alimentos funcionais é justificado pelos novos hábitos alimentares da população. Devido às antigas práticas de consumo de alimentos pouco saudáveis e pobres em nutrientes essenciais ao organismo, atualmente, tem-se atribuído aos alimentos além do papel de nutrir, funções relacionadas ao apelo sensorial e à resposta fisiológica produzida por determinados alimentos, que são chamados de alimentos funcionais (ZERAİK et al., 2010; SALGADO e ALMEIDA, 2010). Nesta perspectiva, o grande crescimento no mercado de funcionais está diretamente ligado à relação entre alimentação e saúde, na promoção de bem estar (FARVIN et al., 2010).

Atualmente já é possível encontrar uma gama de produtos funcionais, dentre eles, os óleos funcionais (PATRA e SAXENA, 2010). Estes óleos têm sido estudados devido às suas propriedades, pois além de apresentarem efeitos antimicrobianos e atividade antioxidante, a

literatura revela que os óleos funcionais também atuam melhorando a digestão, através do estímulo da atividade enzimática (BENCHAAAR et al., 2008; PATRA, 2011).

O ômega 3 e o ômega 6, ácidos graxos poli-insaturados, presente em muitos alimentos funcionais, quando consumidos na quantidade de 1g diária auxiliam como protetores contra doenças cardíacas, favorecendo o aumento do bom colesterol (HDL) plasmático e na redução do colesterol ruim (LDL). Estes ácidos graxos podem ser consumidos através da ingestão de peixes, e também óleos vegetais como linhaça, canola e soja também pode ser ingerido por meio de suplementos em forma de cápsulas (CABO, ALONSO e MATA, 2012; DELGADO-LISTA et al., 2012).

2.2 ÓLEO DE LINHAÇA

A linhaça é a semente da planta do linho que é originária do oeste asiático e do mediterrâneo, seu nome científico é *Linum usitatissimum L.*, é pertencente à família Linaceae, a linhaça é muito utilizada na alimentação humana, e também no consumo animal, fibras e tecidos. O linho é encontrado principalmente no Canadá, Argentina, Brasil, Estados Unidos, Rússia e Ucrânia (NOGUEIRA, 2010; NOVELLO et al., 2012).

A semente apresenta um aspecto leve e brilhante, formato oval, pontiagudo e achatado, sua textura é firme e possível de ser mastigada. A linhaça tem propriedades farmacêuticas e funcionais, bastante conhecidas. São conhecidas duas variedades desta semente, a marrom e a dourada, o que vai determinar a cor é a quantidade de pigmento contida no exterior da semente, essa quantidade é determinada por fatores ambientais e genéticos. Apesar desta diferença suas composições químicas não são muito diferentes, pois ambas são ricas em lignanas, fibras dietéticas, lipídios e proteínas (BRITO et al., 2015; BARROSO et al., 2014; NOVELLO et al., 2012).

A variedade de semente marrom é cultivada em áreas onde o clima é quente e úmido, a exemplo do Brasil, neste cultivo podem ser utilizados agrotóxicos no seu plantio, já no cultivo de linhaça dourada são cultivadas em regiões frias, como no Norte dos Estados Unidos e Canadá. No cultivo desta não são utilizados agrotóxicos, devido a isso podem ser consideradas orgânicas (NOGUEIRA, 2010; NOVELLO et al., 2012; ALVARENGA, 2012; ZURAVISK, 2013).

Devido aos seus distintos benefícios conferidos à saúde humana, cientificamente, a semente é tida como um alimento funcional (NOVELLO et al., 2012; RIBEIRO, 2012). A linhaça é utilizada como matéria-prima na produção de óleo e de farelo, por possuir altos teores de gordura com cerca de 30-40% e fibras e proteínas com teores entre 20-25%. Outra aplicação da semente é para produção de biocombustíveis, na indústria têxtil, como secante de tintas, vernizes, corantes e linóleos (BASSEGIO et al., 2012; OLIVEIRA et al., 2012).

O óleo extraído da semente de linhaça, é obtido por compressão a frio, é realizado desta forma para que os componentes sejam mantidos estáveis, pois o óleo é extremamente sensível às altas temperaturas, e possui insaturações nas cadeias carbônicas de seus ácidos graxos, o que o torna altamente sensível aos processos oxidativos. Nos dias atuais o óleo de linhaça é muito utilizado para diminuir os riscos de doenças cardíacas, pois atua sobre a colesterolemia, a glicemia e a manutenção do peso corporal, por ser considerado fonte de ômega 3, ômega 6 e ômega 9 (Tabela 1). Além do mais, se for consumido em pequenas quantidades auxilia na redução do risco de câncer e diabetes (COUTO; WICHMANN, 2011; PETRY et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2012; GOULART, 2012).

Tabela 1 – Comparação dos níveis de ácidos graxos nos genótipos de linhaça marrom

Constituinte	Linhaça (g/100g)
Ácidos graxos saturados	8,7
Ácidos graxos monoinsaturados	18,0
Ácidos alfa-linolenico (ômega3)	58,2
Ácido linoleico (ômega-6)	14,6

Fonte: (BRAGA; MENDONÇA, 2010)

Os ácidos alfa-linolênico e linoleico são considerados essenciais, já que o organismo humano não é capaz de sintetizá-lo, mas devem fazer parte da dieta humana pois são indispensáveis para o bom funcionamento e crescimento normal dos tecidos. Além disso, os ácidos graxos poli-insaturados estão associados à prevenção de doenças cardiovasculares e inflamatórias (PETROVIĆ et al., 2012).

Estudos realizados em animais indicam que a ingestão de ácidos graxos polinsaturados, como o ômega 3, conferem efeitos positivos no organismo (LUKAS et al., 2011; BONNET et al e FERRARI, 2011). Desta forma, Fernandes e colaboradores (2010) compararam o efeito das farinhas de linhaça dourada e marrom em ratos Wistar durante 35 dias. Os animais que receberam uma dieta suplementada com a farinha, ao final do

experimento tiveram uma redução nos níveis de triglicerídeos e na razão CT/HDL-C, demonstrando um efeito cardioprotetor, sugerindo a importância na ação preventiva da obesidade pela farinha de linhaça.

Apesar de conferirem benefícios à saúde, estes mesmos ácidos graxos insaturados tornam o óleo de linhaça instável e susceptível a degradação lipídica, gerando compostos indesejáveis. Dessa forma, o efeito protetor da encapsulação do óleo de linhaça já vem sendo estudado por vários autores. Rigon e colaboradores (2017) desenvolveram e caracterizaram sistemas nanoestruturados contendo óleo de linhaça. Foram preparadas nanocápsulas e nanoemulsões, variando a concentração de óleo e polímeros. As formulações desenvolvidas, foram consideradas adequadas para o encapsulamento do óleo de linhaça, sendo carreadores promissores para outras substâncias ativas, protegendo o óleo.

Já Piornos e colaboradores (2017), encapsulou óleo de linhaça, utilizando o alginato de sódio como agente encapsulante, avaliando a estabilidade do óleo in natura e encapsulado pelo método Rancimat. O estudo teve o objetivo de desenvolver e otimizar formulações para retardar a oxidação deste óleo altamente insaturado. Os resultados obtidos, mostraram que o sistema de encapsulamento utilizado, foi adequado para óleos instáveis para fins alimentares ou nutracêuticos, já que a estabilidade do óleo de linhaça encapsulado, foi maior que a do óleo livre.

Gallardo e colaboradores (2013), utilizou a técnica de spray dryer para encapsular óleo de linhaça e obter a formulação ideal para fortificação de pão e avaliar a sua resistência à oxidação pelo método Rancimat. Por este método, foi obtido uma eficiência de encapsulação de 90%. O pão fortificado apresentou aparência semelhante ao pão sem microcápsulas, mas após a preparação o conteúdo de α -linolênico foi reduzido.

Carneiro (2013), analisou diferentes materiais de parede quanto a eficiência da microencapsulação de óleo de linhaça por spray drying, para minimizar a oxidação lipídica. A formulação que melhor protegeu o óleo de linhaça foi o concentrado proteico de soro/maltodextrina foi considerada a melhor na proteção do óleo de linhaça contra oxidação.

Tendo em vista os resultados satisfatórios da aplicação da técnica de encapsulação em óleo de linhaça relatado na literatura, diante de sua composição e suscetibilidade à oxidação torna-se necessário a utilização de métodos que preservam os compostos, seja eles a encapsulação, o uso de aditivos ou o uso combinado dos dois métodos.

2.3 ANTIOXIDANTES E SUAS FONTES NATURAIS

Antioxidantes são definidos por serem capazes de inibir a degradação oxidativa. Dessa forma a atividade antioxidante, especialmente a inibição da reação em cadeia, de produtos naturais e alimentos tem sido um parâmetro importante na determinação do valor dietético dos mesmos. (LIMA et al., 2010).

Os antioxidantes são substâncias que, em pequenas quantidades, são capazes de impedir ou retardar de forma significativa a formação de peróxidos, aldeídos, cetonas e polímeros, que são produtos formados durante as reações de oxidação. Vão atuar impedindo a etapa inicial da auto oxidação, ou seja, a formação de radicais livres, em matérias que são facilmente oxidáveis (KIVEVELE *et al.*, 2011; GULÇIN, 2012; BARREIROS *et al.*, 2010).

De um ponto de vista tecnológico, os aditivos alimentares são utilizados há muitos anos, e estão presentes na dieta alimentar. Desempenham um papel importante no desenvolvimento e conservação de alimentos, atribuindo ou realçando características organolépticas. Entretanto, o uso de aditivos é um tema que desperta a preocupação dos consumidores que nos últimos anos tornaram-se cada vez mais cautelosos sobre segurança alimentar (VARELA; FISZMAN, 2013; AUN et al., 2011).

Os antioxidantes podem ser sintéticos ou naturais, e são eficazes em neutralizar os radicais livres e inibindo ou retardando a oxidação dos ácidos graxos polinsaturados, que compõem os óleos e as gorduras. Alguns fatores como temperatura, presença de enzimas, luz e íons metálicos podem influenciar a formação de radicais livres (DEMICINIS e MARTINS, 2013).

O uso de antioxidantes também é uma forma de preservar compostos bioativos, e matrizes oleaginosas, entretanto o uso de antioxidantes sintéticos tem diminuído devido à suspeita de atividade como promotores de carcinogênese, sendo proibidos inclusive, em alguns países. No Brasil, o uso destes antioxidantes é limitado e controlado pelo Ministério da Saúde, pensando nisso busca-se alternativas naturais, pois seus benefícios para a saúde têm atraído grande atenção da comunidade acadêmica nos anos recentes, especialmente aqueles extraídos de plantas. (LIMA et al., 2010; DEMICINIS e MARTINS, 2013).

O reino vegetal é a principal e mais abundante fonte natural de antioxidantes, que são presentes em especiarias (sementes), ervas, cascas e folhas de árvores e óleos

essenciais. Frutas e legumes também são boas fontes de antioxidantes e outros compostos fitoquímicos (JIANG e XIONG, 2016).

Estes compostos são excelentes aditivos naturais e têm sido utilizados como possibilidade à substituição de aditivos sintéticos. As vitaminas, os polifenóis e os carotenóides são consideradas as moléculas antioxidantes naturais mais presentes em plantas (BAINES e Seal, 2012; CAROCHO E FERREIRA, 2013 e CAROCHO et al., 2015).

Devido a crescente preocupação com a saúde, apresentado pela população contra o uso de ingredientes alimentares sintéticos, os bioaditivos tornaram-se uma alternativa eficaz e ecologicamente importante. Desta forma, isso tem gerado um aumento nas pesquisas de bioaditivos, como exibido na Figura 1 (NUENGCHAMNONG et al., 2004; GORTZ et al., 2007; WANG, et al., 2012).

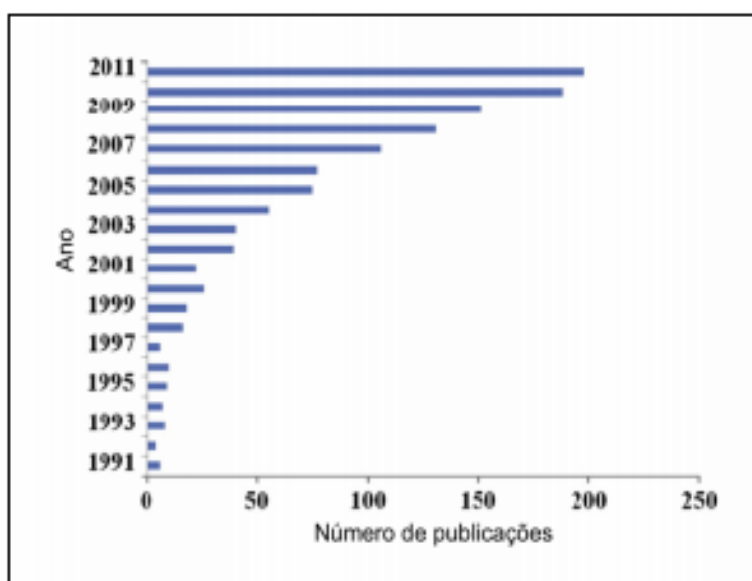


Figura 1: Publicações relacionadas a “extratos de plantas” (1991-2011; *web of Science*) Fonte: Wang et al. (2012).

Muitas espécies de plantas têm sido utilizadas como fontes antioxidantes naturais no controle da deterioração dos alimentos, por conterem substâncias antioxidantes e por não causarem efeitos adversos ao homem (GOLIOMYTIS et al., 2014).

O uso de extratos de plantas e os produtos derivados em várias aplicações de alimentos e bebidas é uma tendência crescente na indústria de alimentos

(PERUMALLA;HETTIARACHCHY, 2011). Entre os antioxidantes naturais mais utilizados podem ser citados tocoferóis, ácidos fenólicos e extratos de plantas. (RAMALHO; JORGE, 2006).

Dentre estas moléculas, os flavonoides, ácidos fenólicos, fenóis simples, cumarinas, taninos, ligninas e tocoferóis, estão entre os compostos naturais mais interessantes e relevantes a serem utilizados como bioaditivos, isto, devido ao seu elevado poder antioxidante, pode ser utilizado para contribuir na conservação de alimentos e pode ser utilizado como ingrediente bioativo (CALEJA et al., 2015a; CALEJA et al, 2015b e CAROCHO et al., 2015).

Por serem também substâncias antioxidantes que inibem a oxidação lipídica e as espécies reativas de oxigênio (EROS), além de proteger a oxidação da lipoproteína de baixa densidade (LDL), prevenindo assim a formação de placas ateroscleróticas. Esses compostos são antioxidantes não somente por sua habilidade em doar hidrogênio ou elétrons, mas também em virtude de seus radicais intermediários estáveis, que impedem a oxidação de vários ingredientes do alimento, particularmente de lipídios (KAN et al., 2014; SHASHIRAKHA; MALLIKARJUNA; RAJARATHNAM, 2013; RODRIGO; MIRANDA; VERGARA, 2011).

Dentre os principais compostos determinantes das características de qualidade como cor, aroma, amargura e adstringência estão os compostos fenólicos, que possuem características benéficas à saúde, que são elas a eliminação de radicais livres e ação anti-inflamatória, e auxiliam no tratamento e prevenção de doenças crônicas não transmissíveis (SHARMA; RAO, 2013; SHASHIRAKHA; MALLIKARJUNA; RAJARATHNAM, 2013; RODRIGO; MIRANDA; VERGARA, 2011).

2.4 IMPORTÂNCIA DAS PLANTAS COMO BIOADITIVOS ANTIOXIDANTES

Os alimentos de origem vegetal reúnem uma variedade enorme de componentes, dentre elas então inclusas frutas, verduras e legumes. O meio científico demonstra seu interesse nestas plantas, devido as suas propriedades biológicas já comprovadas, como antifúngica, antibacteriana, antioxidante, anti-inflamatória, cardioprotetora, anticâncer, entre outras (WANG, et al., 2012, BONIFÁCIO et al., 2014).

Os vegetais são conhecidos por serem fontes de água, carboidratos, proteínas, vitaminas, minerais, micronutrientes essenciais, fibras dietéticas e óleos comestíveis, além de fornecem também compostos biologicamente ativos conhecidos por metabólitos secundários. Estes metabólitos são reconhecidos como importantes fontes de uma grande variedade de fitoquímicos que proporcionam benefícios à saúde e são utilizados no tratamento de doenças (KIM, 2010; KRISHNAIAH *et al.*, 2011).

Há um crescente interesse, na identificação de compostos antioxidantes que são farmacologicamente ativos e apresentam baixos efeitos colaterais, para serem usados na medicina preventiva e também na indústria alimentícia. As plantas são capazes de produzir grande quantidade de antioxidantes que previnem o estresse oxidativo ocasionado pelos radicais livres, elas representam uma fonte em potencial de novos compostos com atividade antioxidante (REDDY *et al.*, 2012).

Neste contexto, os estudos comprovam que as propriedades antioxidantes de extratos de plantas são indicadas como eficazes para retardar o processo de oxidação lipídica em óleos vegetais, o que tem despertado o interesse de muitos investigadores a comunidade. A utilização de vegetais com, compostos antioxidantes naturais é antiga, isto porque os antioxidantes vão atuar ajudando os organismos a combater os danos trazidos pelo estresse oxidativo oriundos dos radicais livres, que estão associados a diversos fatores como mutação do DNA, oxidação de proteína e peroxidação lipídica, que tem relação direta com a formação de ateromas e ateroscleroses. (SHAN *et al.*, 2005; AL-JABER *et al.*, 2011; SANTOS *et al.*, 2010; REDDY *et al.*, 2012).

Em 2013, Buta e colaboradores, avaliaram a capacidade antioxidante do extrato de tomilho (*Thymus vulgaris*) em óleo de girassol, comparando com o antioxidante sintético BHT. Foi suplementado óleo de girassol com 200ppm, 600ppm e 1000ppm de extrato de tomilho e 200ppm de BHT 20 e submetido ao processo de aquecimento a 180°C durante 16 horas. Os resultados obtidos demonstraram que o extrato de tomilho nas menores concentrações tem capacidade antioxidante similar ao BHT, já a concentração de 1000ppm a maior atividade antioxidante, conferindo maior estabilidade oxidativa para o óleo de girassol.

O efeito de extratos de cominhos (*Cuminum cyminum*) e coentros (*Coriandrum sativum*), foram testados por Ramadan e Wahdan (2012), em óleo de milho armazenado a 60°C durante 15 dias. As análises realizadas nos óleos foram índice de peróxido, dienos e trienos conjugados, com os resultados é possível esclarecer que o óleo suplementado com

ambos os extratos tem maior estabilidade oxidativa do que o controle (óleo sem extratos e submetido às mesmas condições de armazenamento).

As regiões Norte e Nordeste tem grande potencial a ser explorado como fornecedora de biocompostos com alta atividade antioxidante, principalmente os compostos fenólicos, devido a diversos fatores ambientais. As famílias Rubiaceae, Fabaceae, presentes nestas regiões, são conhecidas por serem fontes de antioxidantes, dentre os seus inúmeros constituintes, destacam-se a Unha de gato e o barbatimão por sua elevada atividade antioxidante (SILVA et al. 2014).

2.5 UNHA DE GATO (*UNCARIA TOMENTOSA*)

A unha de gato pertence à família Rubiaceae que é constituída por aproximadamente 650 gêneros e 13.000 espécies, distribuídas nas Regiões tropicais (DELPRETE E JARDIM, 2012). As plantas desta família possuem diversos metabólitos secundários e atividades biológicas (GERLACH et al., 2010).

No Brasil, um dos componentes mais conhecidos desta família é a *Uncaria tomentosa*, popularmente conhecida como garra de gato ou unha de gato, que tem esse nome pois em seu caule há a presença de espinhos curvados, esta planta é amplamente utilizada pela população, na produção de fitoterápicos (MENDES, 2014; SÁ et al., 2014; BRASIL, 2014).

Outros locais onde a planta pode ser encontrada é em áreas como Belize, Bolívia, Colômbia, Costa Rica, Equador, Guatemala, Guiana Francesa, Honduras, Nicarágua, Panamá, Peru e Venezuela (ZEVALLOS-POLLITO; TOMAZELLO FILHO, 2010).

A eficácia terapêutica da unha de gato é comprovada cientificamente, deste modo seu uso tem sido estimulado por meio de programas do governo que destinam-se ao atendimento primário a saúde. Com isso, a espécie *U. tomentosa* foi incluída no rol de plantas medicinais da Organização Mundial da Saúde e também na Relação Nacional de Medicamentos Essenciais do governo brasileiro (BRASIL, 2014).

Vários estudos farmacológicos foram realizados em extratos de *U. tomentosa* e os resultados corroboram com a ideia de que a planta possui os efeitos imunoestimulante, capaz de combater a doença de Parkinson (ZHANG et al., 2015), atividades antioxidantes (DREIFUSS et al., 2013), anticâncer (PILARSKI et al., 2010), atividade anti-inflamatória

(ROJAS-DURAN et al., 2012), atividade antimicrobiana (CCAHUANA-VASQUEZ et al., 2007), antiherpética (CAON et al., 2014), pode ser utilizado como contraceptivo (NOGUEIRA NETO et al., 2011), possui características neuroprotetora (SHI et al., 2013) e atividade antidiabética (DOMINGUES et al., 2011).

Diante de tantos benefícios os extratos de *U. tomentosa* e as suas propriedades protetoras são intensivamente estudadas em muitos aspectos, tais como: reduzir os efeitos colaterais causados pela quimioterapia (FARIAS et al., 2012) endometriose (NOGUEIRA et al., 2011) desenvolvimento endodôntico patógenos (HERRERA et al., 2010), e xenobióticos (BORS et al., 2011).

Alguns estudos constataram que os compostos majoritários presentes na *Uncaria tomentosa*, e responsáveis por regular o crescimento e os mecanismos de proteção aos patógenos, à radiação solar, e atividades biológicas, são os flavonoides. Sendo assim a estrutura química da unha de gato é perfeita para o sequestro de radicais livres, isso a torna ótima fonte de antioxidantes, possuindo atividades melhores que as vitaminas C e E (TALHI e SILVA, 2012).

2.6 BARBATIMÃO (*STRYPHNODENDRON ADSTRINGENS*)

O *Stryphnodendron adstringens*, é uma espécie pertencente à família Fabaceae que é largamente distribuída pelas cinco regiões brasileiras. Esta família integra o grupo de plantas que representa a principal parte da diversidade florística da região Nordeste do Brasil, sendo que já foram registradas 603 espécies (BFG 2015; LIMA, 2010).

A espécie é popularmente conhecida por barbatimão, é uma planta nativa do Cerrado brasileiro, seu alto valor medicinal é bem conhecido e utilizado principalmente pela população rural do norte do estado de Minas Gerais. Além disso, também é utilizado por empresas florestais para recuperação de áreas degradadas (LORENZI, 2010).

O barbatimão é comumente utilizado como antibacteriano, anti-inflamatório, antisséptico, adstringente e cicatrizante (GOULART, 2010). Mas sua eficácia terapêutica já foi comprovada, mediante diversos estudos etnobotânicos. Diante disso o barbatimão foi inserido na lista da Relação Nacional de Plantas Medicinais de Interesse ao SUS (RENISUS)

e seu uso é recomendado, também, no formulário de fitoterápicos da Farmacopeia Brasileira como cicatrizante na forma farmacêutica de creme (FARMACOPEIA BRASILEIRA, 2011).

A casca do caule de *Stryphnodendron adstringens* é espessa e é uma boa fonte de taninos, possuindo aproximadamente 20% deste composto, cita-se também alcaloides, terpenos, estibenos, esteróides, saponinas, inibidores de proteases, como metabólitos químicos secundários no barbatimão (LIMA, 2010). As cascas também são ricas em, flobafenos e glicídio solúvel e apresentam efeito adstringente. Sua característica de cicatrizante se dá por meio dos taninos condensados, que agem estimulando a cicatrização no organismo, pois eles se ligam às proteínas dos tecidos lesionados e vão formar uma camada que irá proteger a ferida, promovendo a reparação dos tecidos. Este composto também apresenta atributos vasoconstritores e anti-inflamatórios, ação antimicrobiana e antiulcerogênica (MINATEL et al., 2010).

Um estudo sobre as plantas medicinais, utilizadas por uma comunidade quilombola nas florestas tropicais da costa atlântica da Bahia, buscou saber sobre as tradições de curas associadas às plantas medicinais. Foi observado que o *Stryphnodendron adstringens* foi uma das espécies mais interessantes farmacologicamente, devido sua enorme dimensão de aplicação medicinal, como por exemplo: para tratar doenças do trato gastro intestinal, feridas; diabetes; doenças na próstata, doenças no fígado, inflamações e dor em geral (SANTANA et al., 2016).

Entretanto, produtos oriundos de plantas medicinais possuem compostos que são responsáveis pelas propriedades terapêuticas. Porém algumas dessas plantas medicinais podem causar efeitos adversos, devido a composição da planta. O barbatimão, possui sua ação terapêutica comprovada, mas o estudo de sua toxicidade, citotoxicidade, genotoxicidade (ALMEIDA et al., 2009; COSTA et al., 2010a).

Costa et al. (2010b) avaliaram a toxicidade e mutagenicidade do barbatimão em ratos tratados por via oral com 500, 1000, 2000, 3000, 4000 e 5000 mg/kg da fração de proantocianidinas da casca do caule do barbatimão. Não houve qualquer efeito genotóxico, em nenhuma das doses da fração de proantocianinas da casca do vegetal, ao contrário disso, foi observado antimutagenicidade na dose de 750 mg/kg havendo decréscimo no número de micronúcleos.

A toxicidade do extrato liofilizado da casca do barbatimão, foi avaliado por Rebecca e colaboradores (2002). Constatou-se que doses de até 2000mg/kg não foram capazes de

provocar sinais de toxicidade e morte, porém, a partir de 2699mg/kg os animais apresentaram hipoatividade e morte.

2.7 ENCAPSULAÇÃO

O processo de encapsulação corresponde à tecnologia de empacotamento que, com finas camadas poliméricas aplicáveis em sólidos, gotículas de líquido ou material gasoso, formam partículas designadas de microcápsulas, que são capazes de liberar seu conteúdo sob condições específicas e controladas. (SPADA, 2011)

Mesmo sendo uma tecnologia recente, tem sido amplamente desenvolvida e aplicada no meio científico e na indústria de alimentos com a função de proteger culturas probióticas, ingredientes, aditivos e compostos de interesse, permitindo a liberação controlada, utilizando diferentes tipos de materiais poliméricos, além de aumentar a aplicabilidade e melhorar a biodisponibilidade dos ativos (BURGAIN et al, 2011; BANSODE et al., 2010; COOK et al., 2012).

O material encapsulado pode ser chamado de núcleo, fase interna ou recheio, enquanto que o material encapsulante é conhecido como concha, revestimento, material de parede ou membrana (SPADA, 2011). Então, o propósito da microencapsulação é proteger seu conteúdo do ambiente que pode ser destrutivo, permitindo trocas pela membrana (NEDOVIC, et al., 2011).

A proteção de materiais bioativos ocorre por meio físico-químico ou mecânico onde, aprisionam-se as substâncias em um polímero ou cápsula, com o intuito de produzir partículas com diâmetro de poucos nanômetros a alguns milímetros (BURGAIN et al, 2011).

Para que o processo seja realizado, são levados em consideração fatores como a aplicação que será dada à microcápsula, o tamanho desejado das partículas, o mecanismo de liberação, além de propriedades biológicas e físico-químicas, tanto do recheio quanto do agente encapsulante (COOK et al., 2012).

Este método pode ser realizado por várias técnicas e vai depender das propriedades físicas e químicas dos materiais utilizados. Há inúmeros métodos físicos e químicos usados na

produção de microcápsulas, sendo estes divididos em três categorias: métodos físicos, químicos e físico-químicos (JAMEKHORSHID, SADRAMELI e FARID, 2014).

Os métodos físicos estão inclusos a pulverização em banho térmico, evaporação de solvente, liofilização, secagem por spray dryer ou spray chilling, entre outros. Neste método a parede da microcápsula é mecanicamente aplicada em torno do núcleo de microcápsula. Já a inclusão molecular, emulsão e polimerização interfacial são exemplos de métodos químicos. Entre os métodos físico-químicos estão a coacervação e separação de fases, gelificação iônica e emulsificação/evaporação do solvente (ZHANG et al., 2013; JAMEKHORSHID, SADRAMELI e FARID, 2014).

Visto isso, a encapsulação é um método com muitas vantagens e por isso tem interessado o meio acadêmico. Várias pesquisas têm sido realizadas para investigar os potenciais usos desta tecnologia, não apenas para indústria de alimentos, mas também na área cosmética e fármaca, mas o estudo sobre suas vantagens e limitações devem ser aprofundadas.

Para a tecnologia de alimentos, um dos principais problemas enfrentados no desenvolvimento de novos produtos é a adição materiais lipofílicos em matrizes alimentares. Neste contexto há uma dificuldade em incorporar estes bioativos em alimentos funcionais, que são direcionados para a saúde e bem-estar de quem consome, dessa forma a transformação de lipídios líquidos em lipídios sólidos ou particulados, tem sido uma alternativa (WEISS et al., 2008).

Siegrist e colaboradores (2007) produziram nanopartículas de óleo de peixe, com o intuito de inibir o odor e o sabor desagradável do peixe e incorporaram em pão, as partículas só abriram no estomago e por serem fontes de ácidos graxos ômega-3, aumentaram o valor nutricional da alimentação.

No estudo de Laine et al. (2011) óleo da semente de colza foi microencapsulado, por meio de emulsificação, foi utilizado farelo de aveia modificada. Notou-se que dentre as variáveis independentes, o conteúdo de farelo teve maior ação sobre a emulsão. Dessa forma conclui-se que farelo de aveia é capaz de formar emulsões estáveis e são adequados para encapsulação.

Em uma pesquisa realizada com óleo de hortelã, com goma arábica e goma guar (irradiadas) por emulsificação e spray-dryer, foi avaliado a retenção de óleo durante oito semanas. A encapsulação foi mais eficaz com a utilização da goma irradiada, sendo indicada

o uso quando necessário encapsular ingredientes alimentares sensíveis, pois com o uso da goma guar, a retenção do óleo foi maior durante as 8 semanas (SARKAR et al., 2012).

Em um estudo realizado por Lupo e colaboradores (2014), extrato de polifenóis de cacau foi microencapsulado, utilizando o método de gelificação iônica. A eficiência da encapsulação foi de 60%, pôde-se observar que a partir das micropartículas produzidas é possível aumentar a ingestão diária de compostos antioxidantes, já que as mesmas podem ser incorporadas em produtos alimentares.

Já, Aissa et al (2012) avaliaram o potencial antigenotóxico do b-caroteno puro e encapsulado em ratos Wistar. Foram administradas duas doses de amostras puras ou encapsuladas, durante 14 dias. Os resultados sugerem que a biodisponibilidade dos carotenoides foi alterada pela encapsulação, que não perdeu suas propriedades.

Lam et al. (2012) produziram cápsulas de ácido gálico usando coacervação complexa, a fase oleosa foi com azeite de oliva e o material de parede foi usado ágar e gelatina. Com este método houve uma eficiência de encapsulação de aproximadamente 70%, as partículas tiveram um tamanho médio de 22 μm . Baseando-se nos resultados, comprovou-se que a encapsulação foi um processo simples e eficaz para proteger o bioativo e aumentar sua biodisponibilidade

2.8 ENCAPSULAÇÃO POR GELIFICAÇÃO IÔNICA

Dentre os métodos de encapsulação, a gelificação iônica é um dos mais utilizados por ser extremamente simples e vantajoso, pois não necessita de solventes orgânicos e o tamanho das partículas formadas, pode ser controlado. Também conhecida por extrusão esta é uma técnica físico-química, usada para encapsular usando hidrocolóides como o alginato, carragena, pectina, colágeno, como material encapsulante. (BURGAIN et al., 2011; RAMPINO et al., 2013; MARTÍN et al., 2015; COGHETTO; BRINQUES; AYUB, 2016).

O método consiste na projeção de uma solução contendo o material a ser encapsulado e o hidrocolóide, através de um bico a alta pressão, produzindo gotas que, cairão em queda livre sobre uma solução de solidificação (Figura 1) (BURGAIN et al., 2011; MARTÍN et al., 2015; COGHETTO; BRINQUES; AYUB, 2016).

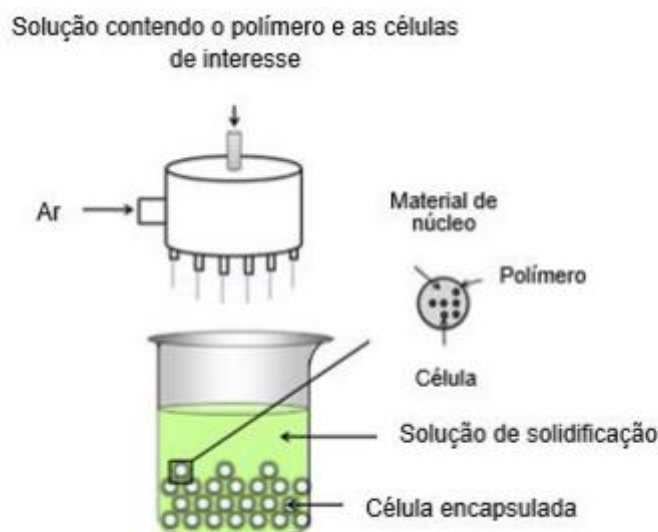


Figura 1 - Mecanismo de encapsulação por gelificação iônica

O tamanho das cápsulas que serão formadas por este método, depende da viscosidade do hidrocolóide, do diâmetro do orifício de extrusão e da distância que as gotículas percorrem até a solução de solidificação (IRAVANI; KORBOKANDI; MIRMOHAMMADI, 2014).

Através da gelificação iônica é possível elaborar dietas proteicas, além de incorporar partículas insolúveis em água na sua composição com o uso de hidrocolóides. Atuando de forma eficaz como uma matriz impermeável para oxigênio, certos compostos orgânicos e acidez. Os atributos das gotículas formadas pela gelificação, como por exemplo o volume, índice de difusão dos solutos para dentro ou fora da matriz, cinética de formação do gel e também a porosidade e estabilidade das cápsulas são influenciadas diretamente pela força iônica, concentração dos cátions e do polissacarídeo e pelo pH (LUPO et al., 2014).

Para a tecnologia de alimentos, os hidrocolóides que são mais utilizados são o alginato e a pectina. Ambos possuem alta capacidade de formar gel e tem características de serem biocompatíveis com membranas e ausência de tensão interfacial com fluidos (VOS et al., 2010; TEIXEIRA et. al., 2014).

Em um estudo realizado por Holkem e colaboradores (2015) foi constatado que os compostos bioativos em alimentos conferem benefícios à saúde. Ainda assim, alguns fatores são responsáveis pela eficácia dos bioativos, entre eles estão a estabilidade, bioatividade e biodisponibilidade destes na matriz alimentícia. Apesar de tantos benefícios em grande parte os bioativos apresentam gosto desagradável e a instabilidade oxidativa, devido a isso o uso de

emulsificação/gelificação iônica, que é uma alternativa importante na melhoria da estabilidade e aplicação em alimentos.

Pasqualim e colaboradores (2010) produziram micropartículas do óleo vegetal de semente de uva por gelificação iônica, utilizando alginato de sódio, para desenvolvimento de um produto cosmético ou farmacológico. Através dos resultados foi possível observar que as micropartículas não suportaram mais do que 12% a partir desta concentração as partículas não apresentaram uma boa estrutura. Em concentrações mais baixas as partículas apresentaram brilho e espessura de parede desejável para aplicação dérmica.

Em um estudo realizado por Aranha (2015) foi realizado o processo de microencapsulação por gelificação iônica em associação com a interação eletrostática do corante extraído da polpa de buriti, como material de recheio foi utilizado o azeite de buriti. Houve alta eficiência de encapsulação e o processo de gelificação foi muito eficaz em proteger o óleo de buriti.

A técnica de gelificação iônica também pode ser utilizada em micro-organismos com a função de manter a viabilidade nos produtos aos quais são adicionados. Ribeiro (2011) avaliou a fabricação e as características durante o armazenamento refrigerado de iogurte batido probiótico adicionado de *Lactobacilos acidófilos* nas formas livre e encapsulada. Os iogurtes produzidos com o micro-organismo encapsulado apresentaram melhores parâmetros de atributos quando comparados ao produzido com o micro-organismo livre.

Através dos exemplos citados acima, observa-se que a gelificação iônica é um processo vantajoso e de extrema importância para a indústria de alimentos, pois é um método eficiente para encapsulação de compostos sensíveis como os bioativos, microrganismos, matrizes oleosas, conferindo ao produto final características funcionais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

As análises e ensaios foram executados no Laboratório de Processamento de Alimentos, do Departamento de Tecnologia de Alimentos do Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional (DTA/CTDR) e no Núcleo de Pesquisa e Extensão - Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), ambos na Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Material vegetal:

As sementes de linhaça marrom (*Linum usitatissimum* L.), produzidas na cidade de São Paulo, no Brasil, de uma mesma colheita, foram adquiridas em centro comercial de João Pessoa/PB, assim como os caules de unha-de-gato (*Uncaria tomentosa*), cultivados na cidade de João Pessoa. As cascas de barbatimão (*Styphnodendro adstringens*), provenientes da região amazônica, foram adquiridas no mercado local de Manaus/AM.

3.1.2 Reagentes e outros

O alginato para elaboração das cápsulas foi doado pela empresa Funcional Mikron, localizado no estado de São Paulo. Os padrões de ácido gálico, TPTZ (2,4,6-tri (2-pyridyl)-s-triazine), DPPH• (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl), TROLOX (6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid), ácidos fenólicos: protocatequímico, hidroxibenzoico, salicílico, siringico, gentísico, vanílico, elágico, p-coumarico, sinápico, trans-cinâmico, caféico e ferúlico e flavonóides: rutina, miricetina, quercetina, naringina, kaempferol, catequina, hesperetina, crisina foram obtidos da Sigma-Aldrich (Sigma Co., USA). O reagente Folin-Ciocalteu foi adquirido da Merck. Os reagentes cloreto de ferro (III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), acetato de sódio trihidratado, carbonato de sódio, cloreto de ferro (II) tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), sulfato de ferro (III) pentahidratado ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) foram adquiridos da Vetec Química Fina Ltda. Metanol e acetonitrila grau HPLC da J.T. Baker (Phillipsburg, USA). Os demais reagentes utilizados foram de grau analítico.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Extração e caracterização do óleo de linhaça

As sementes de linhaça foram prensadas a frio ($\sim 22\text{ }^{\circ}\text{C}$) em prensa hidráulica, marca Ribeiro-P30T, com máxima de pressão de $1.3 \times 10^7\text{ N.m}^{-2}$. O óleo extraído foi filtrado a vácuo e armazenado em frascos âmbar, sem *headspeace*, sob 4°C , para posterior caracterização e encapsulamento.

O perfil de ácidos graxos do óleo de linhaça, após esterificação metílica segundo Hartman e Lago (1973), foi quantificado por curva de calibração com padrões de ésteres metílicos, utilizando um GCMS-QP2010 (Shimadzu, Kyoto, Japan) equipado com coluna Durabound DB-23 $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$. A temperatura do injetor e do detector foram fixados em $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ e temperatura da coluna em $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. O gradiente de eluição na coluna foi de $90\text{ a }150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$), $150\text{ a }200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$), $200\text{ a }230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) em um tempo total de corrida de 34 minutos. O gás transportador foi He.

A determinação do índice de peróxido foi realizada de acordo com o método NBR 11115, Cd 1-25 (AOCS, 2009). A viscosidade cinemática foi determinada utilizando um viscosímetro cinemático manual, marca Julabo, modelo ME 18V, na temperatura de 40°C , de acordo com a norma ABNT NBR 10441 (AOCS, 2014). A densidade a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi determinada utilizando um densímetro digital Meter DA-500, de acordo com a norma ASTM D4052 (2015). Dienos e trienos conjugados, foram obtidas de acordo com o método Ch 5-91 (AOCS, 2009) em um espectrofotômetro UV- vis Shimadzu, modelo UV-2550.

3.2.2 Obtenção e caracterização dos extratos vegetais

3.2.2.1 Elaboração dos extratos vegetais antioxidantes

Os extratos antioxidantes de unha-de-gato (*Uncaria tomentosa*) e barbatimão (*Styphnodendro adstringes*) foram obtidos através da extração a frio com etanol e água na proporção 50:50 (v/v), numa proporção amostra-solvente/mistura de solvente de 1:10 à

temperatura ambiente (28 °C) sob agitação mecânica (Incubadora TE-420) por 3 h. Seguidos de filtração a vácuo, remoção do solvente sob pressão reduzida a 50°C em rotaevaporador e liofilização para posterior armazenamento em recipientes de vidro, protegidos da luz e à temperatura ambiente até o momento de sua utilização.

3.2.2.2 *Teor de fenólicos Totais (TFT)*

O teor de fenólicos totais dos extratos vegetais foi determinado de acordo com o método de Folin-Ciocalteu's (Slinkard; Singleton, 1977) com algumas modificações. Uma alíquota de 150 µL do extrato (5 mg/mL em etanol) foi transferida para um tubo de ensaio contendo 60 µL de Folin-Ciocalteu reagente e 2.61 µL de água destilada. A mistura foi agitada e após 1 min foi adicionado 180 µL de Na₂CO₃ (15%). Após a incubação das soluções durante 2 h à temperatura ambiente, as leituras das absorbâncias das misturas foram medidas a 760 nm. O ácido gálico foi usado na curva padrão (0.001-0.020 mg/mL em etanol) e os resultados foram expressos em termos de ácido gálico equivalente (mg GAE/g extrato).

3.2.2.3 *DPPH sequestro do radical livre*

A atividade de eliminação de radicais livres dos extratos foi determinada com base no método DPPH (Rufino et al., 2007), com algumas modificações. Uma alíquota de 30 µL do extrato foi adicionada em 3.0 mL de solução diluída de DPPH em etanol (0.0236 mg/mL), agitada e incubada durante 30 min no escuro, e a absorbância foi medida a 517 nm. A curva padrão foi realizada com Trolox (100-2000 µmol/L em etanol).

3.2.2.4 *FRAP (poder antioxidante de redução do ferro)*

A capacidade antioxidante de redução do ferro foi determinada pelo método FRAP (Rufino et al., 2006), com adaptações. Sob condições de escuridão, o reagente FRAP foi preparado com tampão acetato 300 mmol/L (pH 3.6), 2,4,6-tris(2-pyridyl)-s-triazine (TPTZ) 10 mmol/L em uma solução de HCl 40 mmol/L e FeCl₃ 20 mmol/L. Uma alíquota adequada

do extrato foi transferida para um tubo de ensaio e adicionado 0.27 mL de água ultrapura e 2.7 mL do reagente FRAP. A mistura foi agitada e mantida num banho de água durante 30 minutos a 37°C. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, amostras e padrões foram lidos a 595 nm. A curva padrão foi realizada com Trolox (100-2000 µmol/L em etanol). Os resultados foram expressos em µmol equivalente Trolox (TE)/g extrato.

3.2.2.5 HPLC

As análises cromatográficas foram realizadas utilizando metodologia descrita por Zhao et al. (2009), com adaptações, em um cromatógrafo líquido de alto desempenho (HPLC) Shimadzu (Kyoto, Japão), equipado com um injetor automático Rheodyne 7125i e um detector UV/VIS. As colunas utilizadas foram, Shimadzu LC-18 (25 cm x 4,6 mm, tamanho de partícula de 5µm, Supelco, Bellefonte, PA) e uma pré-coluna C-18 ODS Shimadzu. Para a identificação dos compostos fenólicos, as amostras foram eluídas com um sistema de gradiente consistindo em solvente A (ácido acético a 2%, v/v) e solvente B (acetonitrila:metanol, 2: 1, v/v), usado como o celular Fase, com uma taxa de fluxo de 1 mL / min. A temperatura da coluna foi mantida a 25 °C e o volume de injeção foi de 20 µL. O sistema de gradiente começou a partir de 90% de A a 0 min, a 80% de A a 10 min, 70% de A a 15 min, 60% de A a 25 min, 50% de A a 30-40 min, 75% de A a 42 min, E 90% A a 44 min. Os compostos fenólicos foram identificados por meio da comparação dos tempos de retenção com padrões de ácidos fenólicos e flavonoides, sendo quantificados em concentrações de µg/mL. Os picos dos compostos fenólicos foram monitorizados a 280 nm. O software Lab Solutions (Shimadzu) foi usado para controlar o sistema LC-UV e para o processamento de dados.

3.2.3 Preparo das cápsulas de óleo de linhaça por gelificação iônica

Inicialmente foram preparadas as soluções aquosas de alginato de sódio (2% p/p) e de cloreto de cálcio (4 % p/p). As emulsões contendo solução de alginato de sódio, 5% de óleo de linhaça (equivalente ao total da emulsão), aproximadamente 0,15ml de tween 80

(estabilizante) e extratos vegetais de unha-de-gato e barbatimão, em diferentes concentrações, foram homogeneizadas em rotor-estator (Biofoco - BF2 DIH 27000), por 5 minutos. Uma amostra sem extrato vegetal antioxidante foi utilizada como controle.

Outra técnica de extração direta dos compostos fenólicos foi empregada para avaliar diretamente o efeito antioxidante dos vegetais unha-de-gato e barbatimão. As cascas dos vegetais foram imersas, separadamente em óleo de linhaça, na proporção de 1:20 (p/p), durante 30 minutos, sob agitação. Após filtração do material vegetal, o óleo de linhaça foi utilizado para o preparo das emulsões.

Cada emulsão foi gotejada, utilizando uma seringa (27,5G) com agulha (0,38x13mm), em solução de cloreto de cálcio sob agitação. A distância da agulha à superfície da solução de cloreto de cálcio foi de 8 cm. As cápsulas de óleo formadas permaneceram em repouso na solução de cloreto de cálcio por 30 minutos e posteriormente retiradas, com auxílio de uma peneira. As cápsulas de óleo foram secas a temperatura ambiente (26 °C) em secador de fabricação artesanal, tipo tambor, de bancada, acoplado com desumidificador de ar. As amostras de óleos com e sem os aditivos foram codificadas conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 2: Codificação e descrição das cápsulas de óleo de linhaça

Código	Descrição das amostras
OL	Óleo de linhaça in natura
OLBA	Óleo de linhaça in natura + barbatimão
OLUG	Óleo de linhaça in natura + unha de gato
Controle	Partícula de óleo de linhaça
BA1000	Partícula de óleo de linhaça + extrato de BA 1000 mg.kg ⁻¹
BA2000	Partícula de óleo de linhaça + extrato de BA 2000 mg.kg ⁻¹
BA3000	Partícula de óleo de linhaça + extrato de BA 3000 mg.kg ⁻¹
BA4000	Partícula de óleo de linhaça + extrato de BA 4000 mg.kg ⁻¹
BA5000	Partícula de óleo de linhaça + extrato de BA 5000 mg.kg ⁻¹
UG1000	Partícula de óleo de linhaça + extrato de UG 1000 mg.kg ⁻¹
UG2000	Partícula de óleo de linhaça + extrato de UG 2000 mg.kg ⁻¹
UG3000	Partícula de óleo de linhaça + extrato de UG 3000 mg.kg ⁻¹
UG4000	Partícula de óleo de linhaça + extrato de UG 4000 mg.kg ⁻¹
UG5000	Partícula de óleo de linhaça + extrato de UG 5000 mg.kg ⁻¹
CAPOLBA	Partícula de óleo de linhaça + BA
CAPOLUG	Partícula de óleo de linhaça + UG

3.2.3.1 Caracterização do óleo particulado de linhaça

Para a avaliação dos tamanhos das partículas de óleo de linhaça, trinta micropartículas úmidas e secas foram medidas por meio de um paquímetro digital, no qual foi possível calcular a média e desvio padrão do diâmetro em milímetros das micropartículas.

$$\text{Média} = \text{soma total dos diâmetros} \div \text{número de amostras} \quad (2)$$

As partículas foram dispostas em uma lâmina e analisadas com auxílio de um microscópio óptico, marca Quimins, modelo Q77085-4, com as imagens capturadas com câmera convencional.

3.2.3.2 O teor de óleo superficial das partículas

Foi determinado de acordo com BAE; LEE (2008). Em tubos Falcon, contendo 2g de partículas, foram adicionados 15 mL de hexano. A mistura foi homogeneizada em agitador tipo vortex por 2 minutos, e em seguida, centrifugada por 15 minutos a 5000 rpm. O sobrenadante foi recolhido e o resíduo restante das partículas foi lavado três vezes com 20 mL de hexano. O solvente foi evaporado a 60 °C em estufa de ar circulante e o conteúdo lipídico determinado gravimetricamente.

3.2.3.3 Eficiência de encapsulação

A eficiência de encapsulação foi determinada pela fração de óleo encapsulado sobre a quantidade total de óleo (Eq. (3)).

$$\text{Eficiência de encapsulação} = \frac{\text{Óleo}_{\text{Encapsulado}}}{\text{Óleo}_{\text{Total}}} \times 100 \quad (3)$$

3.2.3.4 Teor de óleo encapsulado nas cápsulas

O conteúdo de óleo encapsulado foi quantificado segundo (Hardas et al., Chinachoti, 2002). Amostras de 2g de pó foram pesadas em tubos Falcon e adicionados 10 mL de hexano,

homogeneizadas em agitador tipo vortex e centrifugadas a 5000 rpm. O sobrenadante foi descartado e ao resíduo foram adicionados 5 mL de água destilada, o que foi seguido de nova agitação em vortex por 1 minuto. Em seguida, foram adicionados 25 mL de uma solução hexano/isopropanol (3:1 v/v), e agitado em vortex por mais 2 minutos, seguido de centrifugação por 15 minutos a 5000 rpm. A fase orgânica foi cuidadosamente separada com auxílio de pipeta pasteur e transferida para um erlenmeyer previamente tarado. O processo de extração com a solução hexano/isopropanol foi repetido por mais duas vezes e a fase orgânica coletada no mesmo erlenmeyer. A fase orgânica coletada foi evaporada a 60 °C em estufa de ar circulante e o conteúdo lipídico determinado gravimetricamente.

3.2.3.5 Estabilidade oxidativa do óleo de linhaça fluido e particulado

O equipamento Rancimat foi usado para estimar a estabilidade do óleo de linhaça para a oxidação antes e após a encapsulação. O Rancimat é um teste acelerado e expressa o resultado em período de indução (PI), definido como o intervalo de tempo correspondente ao ponto de inflexão da curva de condutividade *versus* tempo. Seguindo metodologia da AOCS (2009), 2g de amostra foram pesados em cada tubo de reação, e determinou-se a 110 °C e 10 L de ar/h utilizando aparelho Rancimat 873 (Metrohm, Herisau, Suíça). Para avaliação da estabilidade, foi retirada toda a umidade das partículas, colocando-as em um dessecador com pênodo de fósforo.

3.2.4 Análises estatísticas

Para o estudo da influência dos homogeneizadores na elaboração de óleo de linhaça particulado, os resultados serão expressos na forma de média $\pm$ desvio padrão, utilizando-se análise de variância (ANOVA), o teste de Tule para identificar diferenças significativas entre as médias ($p < 0,50$) e a correlação de Pearson ($p < 0,05$). Os dados serão tratados no Assistat 7.7.

REFERENCIAS

- AISSA, A. F. et al. Comparative study of β -carotene and microencapsulated β -carotene: Evaluation of their genotoxic and antigenotoxic effects. *Food and Chemical Toxicology*, v.50, n. 5, p. 1418-1424, 2012.
- AL-JABER, N. A.; AMANI, S.;AWAAD, A. S.; MOSES, J. E. Review on some antioxidante plants growing in arab world. *J. Saudi Chem. Soc.*, (15), P. 293-307, 2011.
- ALMEIDA, A. C.; SOBRINHO, E. M.; PINHO, L. SOUZA, P. N. S.; MARTINS, E. R.; DUARTE, E. R.; SANTOS, H. O.; BRANDI, I. V.; CANGUSSU, A. S.; COSTA, J. P. R. Toxicidade aguda dos extratos hidroalcoólicos das folhas de alecrim-pimenta, aroeira e barbatimão e do farelo da casca de pequi administrados por via intraperitoneal. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 40, n.1, p.--, 2009
- ALVARENGA, I. C., Armazenamento e fornecimento de linhaça. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.
- ANAND, S. P., SATI, N. Artificial preservatives and their harmful effects: looking 2496-2501, 2013.
- AOCS (AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY). Official Methods and Recommended Practices of the AOCS. 4ed. Champaign, Illinois: AOCS, 1993. 1200p.
- ARANHA, C. P. M. Microencapsulação por gelificação iônica e interação eletrostática do corante de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.). 2015. 116 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, 2015. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/127991>>. Acessado em 22/02/2017
- ASTM D4052. Standard Test Method for Density , Relative Density , and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter, 2015.
- AUN, M. V., MAFRA, C., PHILIPPI, J. C., KALIL, J., AGONDI, R. C., MOTTA, A. A. Aditivos em alimentos. *Rev. bras. alerg. imunopatol* 34 (5). p177-186, 2011.
- BAINES, D., SEAL, R. Natural food additives, ingredients and flavouringsWoodhead Publishing, Cambridge, UK, 2012.
- BALDISSERA, A. C., BETTA, F. D., PENNA, A. L. B., LINDNER, J. D. Alimentos funcionais: uma nova fronteira para o desenvolvimento de bebidas protéicas a base de soro de leite. *Semina: Ciências Agrárias*, v. 32, n. 4, p. 1497-1526, 2011.
- BANSODE, S. S.; BANARJEE, S. K.; GAIKWAD, D. D.; JADHAV, S. L.; THORAT, R. M. MICROENCAPSULATION : A REVIEW. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, v. 1, n. 2, p. 6, 2010.
- BARROSO, A. K. M.; TORRES, A. G.; CASTELO-BRANCO, V. N.; et al. Linhaça marrom e dourada: propriedades químicas e funcionais das sementes e dos óleos prensados a frio. *Ciência Rural*, v. 44, n. 1, p. 181–187, 2014.

BASSEGIO, D.; SANTOS, R. F., NOGUEIRA, C. E. C.; CATTANÊO, A. J.; ROSSETTO, C. Manejo da irrigação na cultura da linhaça . Acta Iguazu, Cascavel, v.1, n.3, p. 98-107, 2012.

BENCHAAAR, C.; CALSAMIGLIA, S.; CHAVES, A.V.; FRASER, G.R.; COLOMBATTO, D.; McALLISTER, T.A.; BEAUCHEMIN, K.A. A review of plant-derived essential oils in ruminant nutrition and production. Animal Feed Science and Technology. Toronto, v.145, p.209-228, 2008.

BFG. Growing knowledge: an overview of Seed Plant diversity in Brazil. Rodriguésia 66: 1085-1113, 2015.

BONIFÁCIO, B. V., SILVA, P. B., RAMOS, M. A. S., NEGRI, K. M. S., BAUAB, T. M., CHORILLI, M. Nanotechnological Strategies for Vaginal Administration of Drugs—A Review. International Journal of Nanomedicine, 9, 1-15, 2014.

BONNET, N.; FERRARI, S. L. Effects of long-term supplementation with omega-3 fatty acids on longitudinal changes in bone mass and microstructure in mice. The Journal of Nutritional Biochemistry, Stoneham, v. 22, n. 7, p. 665-672, 2011.

BORS, M., BUKOWSKA, B., PILARSKI, R., GULEWICZ, K., OSZMIANSKI, J., MICHALOWICZ, J., KOTERMICHALAK, M. *Uncaria tomentosa* extratos proteger eritrócitos humanos contra o estresse oxidativo induzido por 2,4-diclorofenol e catecol Food and Chemical Toxicology, 49, pp. 2202-2211, 2011.

BRAGA, E. C. O.; MENDONÇA, L. G.. Discussão do uso racional da ração humana, com enfoque para seus principais constituintes: Linhaça e Quinoa. Perspectivas da Ciência e Tecnologia, Rio de Janeiro, v.2, n.1 /2, 2010.

Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº 398. Brasília: Ministério da Saúde; 1999.

BRASIL. Ministério da Saúde, Portal da Saúde - SUS. Relação Nacional de Medicamentos Essenciais (RENAME). BRASIL. ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. (Org.). A ONU e o meio ambiente. 2014.

BRITO, F.; MIRANDA, S.; MORAIS, N.; JÚNIOR, V.; FERREIRA, R. Qualidade Microbiológica de Farinhas de Linhaça Dourada e Marrom Microbiological Quality of Golden and Brown Flaxseed Flours. , v. 17, n. 3, p. 176–180, 2015.

BURDA, S.; OLESZEK, W. Antioxidant and antiradical activities of flavonoids. Journal of Agriculture and Food Chemistry, v.49, p.2774, 2011.

BURGAIN, J.; GAIANI, C.; LINDER, M.; SCHER, J. Encapsulation of probiotic living cells: From laboratory scale to industrial applications. Journal of Food Engineering. 104, p. 467–483, 2011.

BUTA, N. I., TRASCA, T. I., POIANA, M. A., POPA, N. F. Evaluation of the antioxidant effect of *Thymus vulgaris* extract sunflower oil used in food thermal applications. Agriculture and Rural Development, 2, 181-184, 2013.

BUTOLO, J. E., Qualidade de ingredientes na alimentação animal. 2ª Edição, Campinas, 2010. 430 p. ISBN: 85-902473-1-7, 2011.

CABO, J.; ALONSO, R.; MATA, P. Omega-3 fatty acids and blood pressure. *British Journal of Nutrition*, v. 107, n. S2, p. S195-S200, 2012. ISSN 1475-2662. DELGADO-LISTA, J. et al. Long chain omega-3 fatty acids and cardiovascular disease: a systematic. *British Journal of Nutrition*, v. 107, p. S201-S213, 2012.

CALEJA, C., BARROS, L., ANTONIO, A. L., CIRIC, A. Barreira, SOKOVIĆ, M., OLIVEIRA, M.B.P.P..Development of a functional dairy food: exploring bioactive and preservation effects of chamomile (*Matricaria recutita* L.)*Journal of functional foods*, 16 pp. 114–124, 2015.

CALEJA, C., BARROS, L., ANTONIO, A. L., CIRIC, A., SOKOVIĆ, M., OLIVEIRA, M.B.P.P., SANTOS-BUELGA, C. *Foeniculum vulgare* Mill. as natural conservation enhancer and health promoter by incorporation in cottage cheese.*Journal of functional foods*, 12, pp. 428–438, 2015.

CAON, T., KAISER, S., FELTRIN, C., CARVALHO, A., SINCERO, T.C., ORTEGA, G.G., SIMÕES, C.M.Antimutagenic and antiherpetic activities of different preparations from *Uncaria tomentosa* (cat's claw). *Food and Chemical Toxicology*, v.66, p.30-35, 2014.

CARNEIRO, H. C. F. Microencapsulação de óleo de linhaça por spray drying: Influência da utilização de diferentes combinações de materiais de parede. 2011. 113f. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) Universidade Estadual de Campinas.Campinas, São Paulo. 2011.

CAROCHO, B. M., MORALES, P., FERREIRA, I.C.F.R. Natural food additives: Quo vadis?Trends in Food Science & Technology, 45, pp. 284–295, 2015.

CAROCHO, M., FERREIRA, I.C.F.R. A review on antioxidants, prooxidants and related controversy: natural and synthetic compounds, screening and analysis methodologies and future perspectivesFood and Chemical Toxicology, 51, pp. 15–25, 2013.

CARRARA, CRISTINA L.; ESTEVES, ANA PAULA; GOMES, RAFAEL T; GUERRA, LUANDA L. Uso da semente de linhaça como nutracêutico para prevenção e tratamento da arterosclerose. *Revista Eletrônica de Farmácia*, v.4, p.1-9, 2009.

CCAHUANA-VASQUEZ, R.A.; SANTOS, S.S.F.; KOGA-ITO, C.Y.; JORGE, A.O.C. Antimicrobial activity of *Uncaria tomentosa* against oral human pathogens. *Brazilian Oral Research*. v.21, n.1, p.46-50, 2007.

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

COGHETTO, C. C.; BRINQUES, G. B.; AYUB, M. A. Z. Probiotics production and alternative encapsulation methodologies to improve their viabilities under adverse environmental conditions. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 1-15, 2016.

COOK, M. T.; TZORTZIS, G.; CHARALAMPOPOULOS, D.; KHUTORYANSKIY, V. V. Microencapsulation of probiotics for gastrointestinal delivery. *J Control Release*, v. 162, n. 1, p. 56-67, 2012.

CORDEIRO, A. M. T. M. DESENVOLVIMENTO DE BIOATIVOS ANTIOXIDANTES PARA OTIMIZAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE ÓLEOS COSMETÍVEIS. 2013. 131f. Tese (Doutorado em Ciências e Tecnologia de Alimentos)- Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2013.

COSTA, M. A.; ISHIDA, K.; KAPLUM, V.; KOSLYK, E. D. A.; MELLO, J. C. P.; UEDA-NAKAMURA, T.; DIAS FILHO, B. P. Safety evaluation of proanthocyanidin polymer-rich fraction obtained from stem bark of *Stryphnodendron adstringens* (barbatimão) for use as a pharmacological agent. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, Duluth, v. 58, p. 330–335, 2010a.

COSTA, T. E. M. M. et al. Effect of barbatimão [*Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville] infusion on the labling of blood elements with technetium-99m. *Rev. bras. farmacogn.*, Maringá, 2010b.

COUTO, A. N.; WICHMANN, F. M. A. Efeitos da farinha da linhaça no perfil lipídico e antropométrico de mulheres. *Alimentos e Nutrição-Araraquara*. v. 22, n. 4, p. 601-608, 2011.

DELPRETE, P.G., JARDIM, J.G. Systematics, taxonomy and floristics of Brazilian Rubiaceae: An overview about the current status and future challenges. *Rodriguésia* 63(1):101-128, 2012.

DING, H. H.; CUI, S. W.; GOFF, H. D.; et al. Soluble polysaccharides from fl axseed kernel as a new source of dietary fi bres : Extraction and physicochemical characterization. *Food Research International*, v. 56, p. 166–173, 2014.

DOMINGUES, A., SARTORI, A., GOLIM, M.A., VALENTE, L.M., ROSA, L., C., ISHIKAWA, L.L., SIANI, A.C., VIERO, R.M. Prevention of experimental diabetes by *Uncaria tomentosa* extract: Th2 polarization, regulatory T cell preservation or both? *Journal of Ethnopharmacology*, v.137, p.635-642, 2011.

DREIFUSS A.A. BASTOS-PEREIRA, A.L., FABOSSI, I.A., LÍVERO, F.A., STOLF, A.M., ALVES, S.C.E., GOMES L. O., CONSTANTIN, R.P., FURMAN, A.E., STRAPASSON, R.L., TEIXEIRA, S., ZAMPRONIO, A.R., MUSCARÁ, M.N., STEFANELLO, M.E., ACCO, A. *Uncaria tomentosa* Exerts Extensive Anti-Neoplastic Effects against the Walker-256 Tumour by Modulating Oxidative Stress and Not by Alkaloid Activity. *Plos one*, v.8, n.2, p.1-14, 2013.

FARIAS, I. L., ARAUJO, M. C., FARIAS, J. G., ROSSATO, L. V., ELSNBACH, L. I. , DALMORA, S. L. , FLORES, N. M. , DURIGON, M. , CRUZ, I. B., MORSCH, V. M., SCHETINGER, M. R. *Uncaria tomentosa* para reduzir os efeitos colaterais causados pela quimioterapia, em pacientes com CCR: ensaio clínico Baseada em Evidências Medicina Complementar e Alternativa, 2012.

FARMACOPEIA BRASILEIRA. Formulário de fitoterápicos, 1ª Ed., ANVISA.119p, 2011.

FARVIN, K. H. S., BARON, C. P., NIELSEN, N. S., JACOBSEN, C. Antioxidant activity of yoghurt peptides: Part 1-in vitro assays and evaluation in ω -3 enriched milk. Food Chemistry, v. 123, p. 1081–1089, 2010.

FERNANDES, M.C.A.; SCHIMIDT, G.; OLIVEIRA, E. R.; AMADO, B. C.A., CUMAN, R. K; N . Avaliação dos efeitos da suplementação com farinha de linhaça (*Linum usitatissimum* L.) marrom e dourada sobre o perfil lipídico e a evolução ponderal em ratos Wistar. Revista brasileira de plantas medicinais, Botucatu , v. 12, n. 2, p. 201-207, jun. 2010 . Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-05722010000200012&lng=pt&nrm=iso>. acessos em 17 jun. 2017. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-05722010000200012>.

GALLARDO, G.; GUIDA, L.; MARTINEZ, V.; LÓPEZ, M. C.; BERNHARDT, D.; BLASCO, R.; ISLAS, R. P.; HERMIDA, L. G. Microencapsulação de óleo de linhaça por secagem por pulverização para aplicação de alimentos funcionais. Food Research International, Volume 52, edição 2 ,julho de 2013, páginas 473-482, 2013.

GERLACH, S.L., BURMAN, R., BOHLIN, L., MONDAL, D., RANSSON, U.G. Isolation, Characterization, and Bioactivity of Cyclotides from the Micronesian Plant *Psychotria leptothyrsa*. Journal of Natural. Products. 73(7): 1207-1213, 2010.

GOLIOMYTIS, M.; TSOUREKI, D.; SIMITZIS, P. E.; CHARISMIADOU, M.A.; HAGERTHEODORIDES, A. L.; DELIGEORGIS, S. G. The effects of quercetin dietary supplementation on broiler growth performance, meat quality, and oxidative stability. Poultry Science, v. 93, p. 1–6, 2014.

GÓMEZ, M. E. D. B. Modulação da composição de ácidos graxos poliinsaturados ômega 3 de ovos e tecidos de galinhas poedeiras, através da dieta. I. Estabilidade oxidativa. São Paulo, 2003. 149 p. Tese - (Doutorado em Ciência dos Alimentos), Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo - USP.

GOULART, F. R. Farelo de linhaça in natura e demucilada como fonte de proteína na dieta de juvenis de Judiá (*Rhamdi quelen*), p. 92, 2012.

GOULART, S.L. Características anatômicas, químicas e densidade do barbatimão. Lavras, MG: Tese de Doutorado apresentada no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, Universidade Federal de Lavras, UFLA, 2010.

HELGASON, T.; AWAD, T. S.; KRISTBERGSSON, K.; MCCLEMENTS, D. J.; WEISS, J. Effect of surfactant surface coverage on formation of solid lipid nanoparticles (SLN). Journal of Colloid and Interface Science, Oxford, v. 334, n. 1, p. 75-81, 2009.

HERRERA, L.Y., TAY, C. E., REZENDE, V. A., KOZLOWSKI, J. R., SANTOS, E. B. *In vitro* atividade antimicrobiana do fitoterápico *Uncaria tomentosa* contra patógenos endodônticos. Journal of Oral Science, 52 (3), pp. 473-476, 2010.

HOLKEM, A. T.; CODIVELLA, C. F.; MENEZES, C. R. Emulsificação/gelificação iônica: Alternativa para microencapsulação de compostos bioativos. Ciência e natureza. v.37, Ed. Especial-Nano e Microencapsulação de compostos bioativos e probióticos em alimentos, 2015, p. 116– 124

IRAVANI, S.; KORBOKANDI, H.; MIRMOHAMMADI, S. V. Technology and potential applications of probiotic encapsulation in fermented milk products. *Journal of Food Science and Technology*, v. 52, p.4679-4696, 2014.

JAMEKHORSHID, A.; SADRAMELI, S. M.; FARID, M. A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 31, p. 531-542, 2014.

KAN, T.; GUNDOGDU, M.; ERCISLI, S.; MURADOGLU, F.; CELIK, F.; GECER, M. K. et al. Phenolic compounds and vitamins in wild and cultivated apricot (*Prunus armeniaca* L.) fruits grown in irrigated and dry farming conditions. *Biol Res*, v. 47, n. 1, p. 46, 2014.

KIM, M-B.; PARK, J.-S.; LIM, S.-B. Antioxidant activity and cell toxicity of pressurized liquid extracts from 20 selected plant species in Jeju, Korea. *Food Chemistry*, v. 122, p. 546-552, 2010.

KRISHNAIAH, D.; SARBATLY, R.; NITHYANADAM, R. A review of the antioxidante potencial of medicinal plant species. *Food and bioproducts processing*, v. 89, p. 217-233, 2011.

LAINE, P.; TOPPINEN, E.; KIVELÄ, R.; TAAVITSAINEN, V.; KNUUTILA, O.; SONTAG-STROHM, T.; JOUPPIA, KIRSI., LOPONEN, J. Emulsion preparation with modified oat bran: Optimization of the emulsification process for microencapsulation purposes, *Journal of Food Engineering*, v. 104, n. 4, p. 538-547, 2011.

LAM, P. L.; LEE, K. K. H.; KOK, S. H. L.; CHENG, G. Y. M.; TAO, X. M.; HAU, D. K. P.; YUEN, M. C. W.; LAM, K. H.; GAMBARI, R.; CHUI, C. H.; WONG, R. S. M. Development of formaldehyde-free agar/gelatin microcapsules containing berberine HCl
Capítulo 7 Referências Bibliográficas 110 and gallic acid and their topical and oral applications. *Soft Matter*, v. 8, n. 18, p. 5027-5037, 2012.

LIMA, A.B. *Estrutura genética de populações de Stryphnodendron adstringens* (Mart.)Coville (barbatimão). Tese de Doutorado apresentada na Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho". Botucatu. 2010.

LORENZI, H. Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil. 5. ed. São Paulo: Instituto Plantarum. v. 2, 384 p, 2010.

LUKAS, R.; GIGLIOTTI, J. C.; SMITH, B. J.; ALTMAN, S.; TOU, J. C. Consumption of different sources of omega-3 polyunsaturated fatty acids by growing female rats affects long bone mass and microarchitecture. *Bone*, Elmsford, v. 49, n. 3, p. 455-462, 2011.

LUPO, B. et al. Preparation of alginate microspheres by emulsification/internal gelation to encapsulate cocoa polyphenols, *Food Hydrocolloids*, 38, 56-65, 2014.

MARTÍN, M. J.; VILLOSLADA, F. L.; RUIZ, M. A.; MORALES, M. E. Microencapsulation of bacteria: A review of different technologies and their impact on the probiotic effects. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. 27, p. 15–25, 2015.

MENDES, P. F. Avaliação dos possíveis efeitos tóxicos e imunotóxicos da *Uncaria tomentosa* em ratos.[Dissertação] Universidade de São Paulo, 2014.

MINATEL, D.G., PEREIRA, M.A.S., CHIARATTI, T.M., PASQUALIN, L., OLIVEIRA, J.C.N., COUTO, L.B. Estudo clínico para validação da eficácia de pomada contendo barbatimão (*Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville) na cicatrização de úlceras de decúbito. *Rev Bras Med.* 67(7):250-56, 2010.

NEDOVIC, V.; KAULUSEVIC, A.; MANOJLOVIC, V.; LEVIC, D.; BUGARSKI, B.; Na overview of encapsulation Technologies for food applications. *Procedia Food Science*, Volume 1, Pages 1806-1815, 2011.

NOGUEIRA NETO, COELHO, T.M., AGUIAR, G.C., CARVALHO, L.R, ARAÚJO, A.G., GIRAO, M.J., SCHOR, E. Redução de endometriose experimental em ratos tratados com *Uncaria tomentosa* (unha de gato) extrato *European Journal of Obstetrics & Gynecology and Reproductive Biology*, 154 (2) pp. 205-208, 2011.

NOGUEIRA, G. F.; CÉZAR, D.; FAKHOURI, F. M.; GUMBREVICIUS, I. A importância da linhaça como alimento funcional e sua utilização por universitários do Centro Universitário Amparense. *Revista Eletrônica Unisepe*, Amparo, 2010.

NOVELLO, D.; POLLONIO, M.A.R. Caracterização físico-química e microbiológica da linhaça dourada e marrom (*Linum Usitatissimum* L.). *Rev. Inst. Adolfo Lutz*.71, 291–300, 2012.

OLIVEIRA, Marines Rute.; SANTOS, Reginaldo Ferreira.; ROSA, Helton Aparecido.; WERNER, Onobio.; VIEIRA, Maycon Daniel.; DELAI, Josefa Moreno. Fertilização da cultura de linhaça *Linum usitatissimum*. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, v. 1, p. 22-32, 2012.

OLIVEIRA, V. B., YAMADA, L. T., FAGG, C. W., BRANDAO, M. G. L. Native foods from Brazilian biodiversity as a source of bioactive compounds. *Food Research International*, v. 48, p. 170–179, 2012.

PASQUALIM, P., CULPI, T., KAMINSKI, G., FIN, M., SASSO, D., COSTA, C., MIGUEL, M., FUJIWARA, G., RODRIGUES, B., & ZANIN, S. . MICROCÁPSULAS DE ALGINATO DE CÁLCIO E ÓLEO VEGETAL PELA TÉCNICA DE GELIFICAÇÃO IÔNICA: UM ESTUDO DA CAPACIDADE DE ENCAPSULAMENTO E APLICAÇÃO DERMATOLÓGICA. *Visão Acadêmica*, [S.l.], v. 11, n. 1, jun. 2010. ISSN 1518-8361. Disponível em: <<http://revistas.ufpr.br/academica/article/view/21350>>. Acesso em: 12 mar. 2017. doi:<http://dx.doi.org/10.5380/acd.v11i1.21350>.

PATRA, A.K. Effects of essential oils on rumen fermentation, microbial ecology and ruminant production. *Asian Journal of Animal Veterinary Advances*, New York, v. 6, p. 416-428, 2011.

PATRA, A.K; SAXENA, J. Anew perspective on the use of plant secondary metabolites to inhibit methanogenesis in ruminants. *Phytochemistry*, London, v.71, p.1198-1222, 2010.

PERUMALLA, A. V. S., HETTIARACHCHY, N. S. Green tea and grape seed extracts — Potential applications in food safety and quality. *Food Research International*, 44, 827-839.

PETROVÍČ, M.; GACIC, M.; KARACIC, V.; GOTTSTEIN, Z.; MAZIJA, H.; MEDIC, H. Enriquecimento de ovos em ácidos graxos poliinsaturados n-3 alimentando as

galinhas com diferentes quantidades de óleo de linhaça na dieta. *Food Chemistry*, 135 (2012), p.15631568 <http://dx.doi.org.ez15.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.foodchem.2012.06.020>

PETRY, M.; DAL BOSCO, S. M.; SCHERER, F.; GOMES, J. Efeito da ingestão de linhaça na nutrição de idosos institucionalizados. *ConScientiae Saúde*, vol. 10, n 3, p 416-424, 2011.

PILARSKI, R.; FILIP, B.; WIETRZYK, J.; KURAŚ, M.; GULEWICZ, K. Anticancer activity of the *Uncaria tomentosa* (Willd.) DC. preparations with different oxindole alkaloid composition. *Phytomedicine*, v.17, p.1133- 1139, 2010.

PIORNOS, J. A.; DÍAZ, C. B.; MORALES, E.; RUBILAR, M.; ACEVEDO, F. Highly efficient encapsulation of linseed oil into alginate/lupin protein beads: Optimization of the emulsion formulation. *Food Hydrocolloids*, Volume 63, February 2017, Pages 139–148, 2017.

RAMADAN, M. F.; WAHDAN, K. M. Blending of corn oil with cominhos (*Cuminum cyminum*) and entros (*Coriandrum sativum*) seed oils: Impact on functionality, stability and radical scavenging activity. *Food Chemistry*, 3 (1), 345-347, 2012.

RAMALHO, V.C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. *Revista Química Nova*, v.29, n.4, p.755-760, 2006.

RAMPINO, A.; BORGOGNA, M.; BLASI, P.; BELLICH, B.; CESARO, A. Chitosan nanoparticles: Preparation, size e evolution and stability. *INTERNATIONAL Journal of Pharmaceutics*, Volume 455, Issues 1–2, 15 October 2013, Pages 219-228.

REBECCA, M.A; ISHII-IWAMOTO, E.L.; GRESPAN, R.; CUMAN, R.K.N.; CAPARROZ-ASSEF, S.M.; MELLO, J.C.P.; BERSANI-AMADO, C.A. Toxicological studies on *Stryphnodendron adstringens*. *Journal of Ethnopharmacology*, v.83, n.1-2, p.101- 104, 2002. Disponível em: Acesso em: 30 set. 2009. doi:10.1016/S0378- 8741(02)00219-2

REDDY, G.M.; RAO, V.; SARMA, D.; REDDY, T.K.; SUBRAMANYAM, P.; NAIDU, M.D.; Evaluation of antioxidant activity index (AAI) by the 2,2-diphenyl-1- picryl hydrazyl method of 40 medicinal plants. *Journal of Medicinal Plants Research*, v. 6, n. 24, p. 4082-4086, 2012.

RIBEIRO, L.F., Uso de espectroscopia no infravermelho e análise multivariada para previsão de ácidos graxos em linhaça dourada e marrom. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

RIBEIROS, M. C. E. Produção e caracterização de iogurte batido de *Lactobacillus acidophilus* livre e encapsulado. 2011. 75f. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, SP. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/255192>>. Acessado em: 31 mar. 2017

RIGON, C.; GIULIANI, L. M.; STANGARLIN, M. F. L.; MATIAZZI, J.; GOMES, F. P.; PEGORARO, N. S.; CRUZ, L.; FERREIRA, L.M. Nanostructured systems containing linseed oil: technological development and physicochemical characterization of nanoemulsion and polymeric nanocapsules. *Santa Maria*, v. 43, n.1, p. 153-161, jan./abr. 2017

ROJAS-DURAN, R., GONZÁLEZ-ASPAJO, G., RUIZ-MARTEL, C., BOURDY, G., DOROTEO-ORTEGA, V. H., ALBAN-CASTILLO, J., ROBERT, G., AUBERGER, P., DEHARO, E. Anti-inflammatory activity of Mitraphylline isolated from *Uncaria tomentosa* bark. *Journal of Ethnopharmacology*, v.143, p. 801-804, 2012.

RUBILAR, M., GUTIÉRREZ, C., VERDUGO, M., SHENE, C., SINEIRO, J. Flaxseed as a source of functional ingredients. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*; v. 10, n.3, p 373-377. 2010.

SÁ, D. S., RIBEIRO, G. E., RUFINO, L. R. A., OLIVEIRA, N. M. S., FIORINI, J. E. Atividade antimicrobiana da *Uncaria tomentosa* (Willd) D. C. *Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada*, v. 35 (1): p.53-57, Minas Gerais, 2014.

SALGADO, J. M.; ALMEIDA, M. A. Mercado de alimentos funcionais: desafios e tendências. Sociedade Brasileira de Alimentos Funcionais– SBAF, 2010. Disponível em: < http://www.sbafo.org.br/_artigos/200806_Mercado_Alimentos_Funcionais_-_Desafios_Tendencias.pdf>. Acesso em: 20/01/2017.

SANTANA, B.F.; ROBERT A. VOEKS, R.A.; FUNCH, L.S. Ethnomedicinal Survey of a Maroon Community in Brazil's Atlantic Tropical Forest. Elsevier. *Journal of Ethnopharmacology*, v. 181, p. 37-49, USA. 2016.

SANTOS, P.M.L., JAPP A.S., LIMA L.G., SCHRIPEMA J., MENEZES F.S., KUSTER R.M. A atividade antioxidante dos extratos de folhas de Jacarandá puberula Cham., Bignoniaceae, uma planta medicinal brasileira usada para depuração do sangue. *Rev Bras de Farmacogn*. 20(2):147-53, 2010.

SARKAR, S., GUPTA, S., VARIYAR, P. S., SHARMA, A., SINGHAL, R. S. Irradiation depolymerized guar gum as partial replacement of gum Arabic for microencapsulation of mint oil, *Carbohydrate Polymers*, v. 90, n. 4, p. 1685-1694, 2012.

SHAN, B.; CAI, Y. Z.; SUN, M.; CORKE, H. Antioxidant Capacity of 26 Spice Extracts and Characterization of Their Phenolic Constituents. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53 (20), 7749-7759 DOI: 10.1021/jf051513y, 2005.

SHASHIREKHA, M.N.; MALLIKARJUNA, S.E.; RAJARATHNAM, S. Status of Bioactive Compounds in Foods, with Focus on Fruits and Vegetables. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 55, n. 10, p. 1324 – 1339, 2013.

SHI, Z., LU, Z., ZHAO, Y., WANG, Y., ZHAO-WILSON, X., GUAN, P., DUAN, X., CHANG, Y.Z., ZHAO, B. Neuroprotective effects of aqueous extracts of *Uncaria tomentosa*: Insights from 6-OHDA induced cell damage and transgenic *Caenorhabditis elegans* model. *Neurochemistry International*, v.62, p.940-947, 2013.

SIEGRIST, M.; COUSIN, M-E.; KASTENHOLZ, H.; WIEK, A. Public acceptance of nanotechnology foods and food packaging: The influence of affect and trust. *Appetite*, Suíça, v. 49, p. 459-466, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.appet.2007.03.002>, 2007.

SILVA S., ANSELMO. M. G. V., DANTAS, W. M., ROSA, J. H., NUNES, E. N., SOARES, J. P., ALVES, C. A. B. Conhecimento e uso de plantas medicinais em uma comunidade rural no município de Cuitegi, Paraíba, Nordeste do Brasil. *Gaia Scientia*, 8(1):248-265, 2014.

- SILVA, L.M.R.; FIGUEIREDO, E.A.T.; RICARDO, N.M.S.; VIEIRA, I.G.P.; FIGUEIREDO, R.W.; BRASIL, I.M. et al. Quantification of bioactive compounds in pulps and by-products of tropical fruits from Brazil. *Food Chem*, v. 15, n. 143, p. 398-404, 2014.
- SILVA, M. L. C.; SANTANA, A. S.; COSTA, R. S.; KOBLITZ, M. G. B. Compostos fenólicos, carotenóides e atividade antioxidante em produtos vegetais. *Ciências Agrárias*, Londrina, v. 31, n. 3, p. 669-682, 2010.
- SPADA, J. C. Uso do amido de pinhão como agente encapsulante. 2011. 165f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2011
- TALHI, O.; SILVA, A. M. Advances in cglycosylflavonoid research. *Current Organic Chemistry*, Bentham Science Publishers., v. 16, n. 7, p. 859–896, 2012.
- TEIXEIRA, V. F. T. et al. Ion exchange kinetics of magnetic alginate ferrogel beads produced by external gelation, *Carbohydrate Polymers*, 111, 198-205, 2014.
- TEWA-TAGNE, P.; BRIANÇON, S.; FESSI, H. Preparation of redispersible dry nanocapsules by means of spray-drying: Development and characterization. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, Oxford, v. 30, n. 2, p. 124-135, 2007
- TONON, R. V.; GROSSO, C. R. F.; HUBINGER, M. D. Influence of emulsion composition and inlet air temperature on the microencapsulation of flaxseed oil by spray drying. *Food Research International*, v. 44, n. 1, p. 282-289, 2011.
- VARELA, P., FISZMAN, S.M. Exploring consumers' knowledge and perceptions of hydrocolloids used as food additives and ingredients. *Food Hydrocolloids*, v.30, n.1, p.477-484, Jan., 2013.
- VOS, P.; FAAS, M.M.; SPASOJEVIC, M.; SIKKEMA, J. Encapsulation for preservation of functionality and targeted delivery of bioactive food components. *International Dairy Journal*, v20, n.4; p292-302,2010.
- WANG, S., MARCONE, M F., BARBUT, S., LIM, L. T. Fortification of dietary biopolymersbased packaging material with bioactive plant extracts. *Food Research International*, 49, 80-91, 2012.
- ZERAIK, M. L.; PEREIRA, C. A. M.; ZUIN, V. G.; YARIWAKE, J. H. Maracujá: um alimento funcional? *Revista Brasileira de Farmacologia*, v.20, n.3, p459-471, 2010.
- ZEVALLOS-POLLITO, P.A.; TOMAZELLO FILHO, M. Levantamento e caracterização de duas espécies do gênero *Uncaria* schreb. (Rubiaceae) Correntes nenhum Estado do Acre, Brasil, *Ecologia Aplicada* v.9, n.1, p.19-30, 2010.
- ZHANG, F.; LI, X. Y.; PARK, H. J.; ZHAO, M. Effect of microencapsulation methods on the survival of freeze-dried *Bifidobacterium bifidum*. *J Microencapsul*, v. 30, n. 6, p. 511-518, 2013.
- ZHANG, G., ZHAO, J.J., XU, J., FENQ, F., QU,. W. Medicinal uses phytochemistry and pharmacology of the genus *Uncaria*. *Journal of Ethnopharmacology*. v. 173, p. 48-80, 2015.

ZURAVSKI, L., Avaliação dos efeitos antioxidantes e anti-genotóxicos in vivo da semente de *Linum usitatissimum* L. Dissertação (Mestrado em Bioquímica) – Programa de Pós-Graduação em Bioquímica, Universidade Federal do Pampa, Uruguaiana, 2013.

4. RESULTADOS

Os resultados obtidos com o desenvolvimento desta pesquisa proporcionaram a elaboração de um artigo científico, um capítulo de livro e resumos enviados para eventos científicos, a seguir:

Artigo intitulado “**Efeito de bioaditivos antioxidantes sobre a estabilidade oxidativa de óleo de linhaça (*Linum usitatissimum* L.) fluido ou encapsulado**”, submetido para a revista Alimentação Humana, de qualis B1.

Capítulo de livro: Desenvolvimento de bioativo de uncaria tomentosa para estabilização de micropartículas de óleo de linhaça (*Linum usitatissimum* L.), publicado no Encontro Nacional da Agroindústria - ENAG (2016).

Resumos enviados para congressos:

- I. Avaliação do rendimento de extração e atividade antioxidante do barbatimão (*Stryphnodendron barbatimam* Mart.), jucá (*Caesalpinia ferrea* Mart. Exul.), hibisco (*Hibiscus sabdariffa*) e urtiga branca (*Lamium album* L.), conforme declaração no Apendice A.
- II. Análise de compostos fenólicos e atividade antioxidante de unha de gato (*Uncaria tomentosa*), chá-preto (*Camellia sinensis* (L.) Kuntze) e tomilho (*Thymus vulgaris*), conforme declaração no Apendice B.

Efeito de bioaditivos antioxidantes sobre a estabilidade oxidativa de óleo de linhaça (*Linum usitatissimum* L.) fluido ou encapsulado.

Effect of natural antioxidants on the oxidation stability of linseed (*Linum usitatissimum* L.) fluid or encapsulated oil.

Nascimento, MKG^{1,*}, Mafaldo, IM², Casado-Filho, JO³, Grisi, CBV⁴, Santos, NA^{4,5}, Braga, ALM^{4,5}, Cordeiro, AMTM^{1,4,5}

¹Universidade Federal da Paraíba, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, CT, João Pessoa, PB, Brasil.

²Universidade Federal da Paraíba, Curso de graduação em Tecnologia de Alimentos, CTDR, João Pessoa, PB, Brasil.

³Universidade Federal da Paraíba, Curso de graduação em Tecnologia em Produção Sucroalcooleira, CTDR, João Pessoa, PB, Brasil.

⁴Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Tecnologia de Alimentos, CTDR, João Pessoa, Paraíba, Brasil.

⁵Universidade Federal da Paraíba, Instituto UFPB de Desenvolvimento do Estado da Paraíba, IDEP, João Pessoa, Pb, Brasil.

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pela bolsa de estudos concedida a Nascimento, MKG.

*Autor correspondente:

Malanna Kauanne Gomes do Nascimento

Programa de Pós Graduação em Ciências e Tecnologia de Alimentos – PPGCTA/UFPB

Universidade Federal da Paraíba – Campus I – Cidade Universitária – Castelo Branco, s/nº,
João Pessoa, Paraíba, Brazil, CEP 58051-900 Phone: +55 83 3216-7269

e-mail: Malanna.kauanne@gmail.com

Título breve: Estabilidade oxidativa de óleo encapsulado.

Running head: Oxidative stability of encapsulated oil.

Efeito de bioaditivos antioxidantes sobre a estabilidade oxidativa de óleo de linhaça (*Linum usitatissimum* L.) fluido ou encapsulado.

Effect of natural antioxidants on the oxidation stability of linseed (*Linum usitatissimum* L.) fluid or encapsulated oil.

Resumo: A indústria de alimentos tem demonstrado grande interesse na fortificação de alimentos enriquecidos com óleos nutricionais encapsulados. Este trabalho desenvolveu partículas de óleo de linhaça (*Linum usitatissimum* L.), produzidas a partir da tecnologia de gelificação iônica, utilizando os vegetais unha de gato (*Uncaria tomentosa*) e de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*) como antioxidantes naturais. O potencial dos bioaditivos antioxidantes foi avaliado no controle da estabilidade oxidativa do óleo particulado, utilizando o equipamento Rancimat. A caracterização do óleo obtido das sementes de linhaça indicou bom estado de conservação e confirmou um alto grau de insaturação, com a presença majoritária do ácido α -linolênico (51%). Os perfis fenólicos dos extratos vegetais mostraram que o ácido 2,5 dihidroxibenzóico e o flavonoide miricetina são os compostos que mais contribuem para a elevada atividade antioxidante dos extratos vegetais de unha de gato e de barbatimão. A partir da tecnologia de encapsulação por gelificação iônica foi possível obter uma partícula de óleo de linhaça com alta eficiência de encapsulação. As curvas de estabilidade oxidativas obtidas pelo equipamento Rancimat mostraram que as partículas de óleo de linhaça expressaram maior resistência a oxidação do que os óleos fluidos, demonstrando que a encapsulação é uma alternativa promissora para retardar a oxidação de oleaginosas, aliadas ao uso de antioxidantes naturais.

Palavras-chave: Rancimat; Encapsulação; *Uncaria tomentosa*; *Stryphnodendron adstringens*.

Abstract: The food industry has shown great interest in the fortification of foods enriched with encapsulated nutritional oils. This work developed linseed oil particles (*Linum usitatissimum* L.), produced from the ionic gelling technology, using cat's claw (*Uncaria tomentosa*) and barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*) as natural antioxidants. The potential of the antioxidant bioadhesives was evaluated in the control of the oxidative stability of the particulate oil, using the Rancimat equipment. The characterization of the oil obtained from flax seeds indicated a good state of preservation and confirmed a high degree of unsaturation, with the presence of α -linolenic acid (51%). Phenolic profiles of plant extracts showed that 2,5-dihydroxybenzoic acid and flavonoid myricetin are the compounds that contribute most to the high antioxidant activity of the vegetal extracts of cat's claw and barbatimão. From the ionic gelation encapsulation technology it was possible to obtain a flaxseed oil particle with high encapsulation efficiency. The oxidative stability curves obtained by the Rancimat equipment showed that the linseed oil particles expressed greater resistance to oxidation than the fluid oils, demonstrating that encapsulation is a promising alternative to retard the oxidation of oleaginous, combined with the use of natural antioxidants.

key-words: Rancimat; Encapsulation; *Uncaria tomentosa*; *Stryphnodendron adstringens*.

Introdução

Os óleos e gorduras são parte integrante da dieta humana, pois fornecem nutrientes essenciais e são fontes de energia. Em especial, os que contêm ácidos graxos insaturados possuem propriedades anti-inflamatórias, hipolipidêmicas e vasodilatadoras, podendo reduzir o colesterol no sangue e contribuir na prevenção da aterosclerose^{1,2}.

Dentre as fontes vegetais, a linhaça (*Linum usitatissimum* L.) é o alimento mais rico em ácidos graxos ω -3, apresentando elevado teor de lipídios (32 a 38%), sendo que destes 50 a 55% são de ácidos graxos insaturados α -linolênico³. A linhaça ou semente do linho apresenta um reservatório de componentes nutricionais com inúmeros benéficos a saúde, relacionado assim, como um alimento funcional. Possui além do ácido α -linolênico, componentes que apresentam ações farmacológicas importantes como, fibras solúveis e lignana, os quais vêm sendo avaliados satisfatoriamente em pesquisas clínicas e estudos relacionados ao câncer de mama, próstata e cólon, diabetes, lúpus, perda óssea, doenças hepáticas, renais e cardiovasculares⁴. A linhaça pode ser encontrada na forma de semente, farinha, óleo líquido e óleo particulado e atualmente é muito utilizada no preparo de pães, bolos e biscoitos^{5,6,7}.

A indústria de alimentos tem demonstrado grande interesse na fortificação de alimentos enriquecidos com óleos nutricionais. Entretanto estes nutrientes apresentam grande propensão às reações químicas, que promovem odores desagradáveis e variações na cor do produto que diminuem a sua vida de prateleira e ainda restringe suas aplicações, devido à sensibilidade à luz e às altas temperaturas^{8,9}.

Geralmente, para o controle da oxidação, a indústria faz uso de substâncias sintéticas antioxidantes, altamente eficientes, porém com efeitos adversos à saúde por apresentarem problemas de segurança e toxicidade, tendo seu uso proibido em vários países^{10,11,12,13,14,15}. Devido a estas adversidades, tem-se buscado antioxidantes de fontes naturais com efetivo antioxidante semelhante.

Na literatura, uma grande quantidade de vegetais, ervas e especiarias são relatadas por apresentarem substâncias capazes de agir como antioxidantes, que são responsáveis por diminuir a ocorrência de doenças relacionadas ao envelhecimento e doenças crônicas^{16,17}. Isto demonstra a importância do estudo da ação antioxidante e a determinação destes ativos de espécies vegetais oriundas da flora brasileira que podem ser aplicados em substituição aos sintéticos, devido a sua eficiência e atoxicidade. Porém, a estabilidade

destes antioxidantes naturais ainda é uma barreira para sua aplicação em escala industrial^{18,19,20,21,22}.

Tecnologias de encapsulação tem sido uma alternativa de proteger compostos bioativos, contra a oxidação, sabores e odores indesejáveis, reações diversas e insolubilidade do composto em água, fazendo com que a vida de prateleira seja estendida^{9,23,24,25,26,27}. Dentre as tecnologias, a gelificação iônica com alginato possui alta capacidade de formar hidrogéis esféricos, insolúveis em água, em contato com íons metálicos divalentes, como o cálcio²⁸.

Considerando a necessidade de preservação de óleos nutricionais vulneráveis à oxidação com compostos com propriedades antioxidantes de fontes naturais, este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito de extratos antioxidantes de unha-de-gato (*Uncaria tomentosa*) e de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*) sobre a estabilidade oxidativa de óleo de linhaça (*Linum usitatissimum* L.) fluido ou encapsulado.

MATERIAL E MÉTODOS

As sementes de linhaça marrom (*Linum usitatissimum* L.), produzidas na cidade de São Paulo, no Brasil, de uma mesma colheita, foram adquiridas em centro comercial de João Pessoa/PB, assim como os caules de unha-de-gato (*Uncaria tomentosa*), cultivados na cidade de João Pessoa. As cascas de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*) provenientes da região amazônica, foram adquiridas no mercado local de Manaus/AM.

O alginato para elaboração das cápsulas foi doado pela empresa Funcional Mikron, (São Paulo, Brasil). Os padrões de ácido gálico, TPTZ (2,4,6-tri (2-pyridyl)-s-triazine), DPPH• (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl), TROLOX (6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid), ácidos fenólicos: protocatequimico, hidroxibenzoico, salicílico, siríngico, gentísico, vanílico, elágico, p-coumárico, sinápico, trans-cinâmico, caféico e ferúlico e flavonóides: rutina, miricetina, quercetina, naringina, kaempferol, catequina, hesperetina, crisina foram obtidos da Sigma-Aldrich (Sigma Co., USA). O reagente Folin-Ciocalteu foi adquirido da Merck. Os reagentes cloreto de ferro (III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), acetato de sódio trihidratado, carbonato de sódio, cloreto de ferro (II) tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), sulfato de ferro (III) pentahidratado ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) foram adquiridos da Vetec Química Fina Ltda. Metanol e acetonitrila grau HPLC da J.T. Baker (Phillipsburg, USA). Pentóxido de fósforo. Os demais reagentes utilizados foram de grau analítico.

Extração e caracterização do óleo de linhaça

As sementes de linhaça foram prensadas a frio (~22 °C) em prensa hidráulica com máxima de pressão de 1.3×10^7 N.m⁻². O óleo extraído foi filtrado a vácuo e armazenado em frascos âmbar, sem *headspeace*, sob 4°C, para posterior caracterização e encapsulamento.

O perfil de ácidos graxos do óleo de linhaça, após esterificação metílica segundo²⁹, foi quantificado por curva de calibração com padrões de ésteres metílicos, utilizando um GCMS-QP2010 (Shimadzu, Kyoto, Japan) equipado com coluna Durabound DB-23 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm. A temperatura do injetor e do detector foram fixados em 230 °C e temperatura da coluna em 90 °C. O gradiente de eluição na coluna foi de 90 a 150 °C (10 °C/min), 150 a 200 °C (5 °C/min), 200 a 230 °C (3 °C/min) em um tempo total de corrida de 34 minutos. O gás transportador foi He.

A determinação do índice de peróxido foi realizada de acordo com o método NBR 11115, Cd 1-25³⁰. A viscosidade cinemática foi determinada utilizando um viscosímetro cinemático manual, marca Julabo, modelo ME 18V, na temperatura de 40°C, de acordo com a norma ABNT NBR 10441³¹. A densidade a 20 °C foi determinada utilizando um densímetro digital Meter DA-500, de acordo com a norma ASTM D4052³². Dienos e trienos conjugados, foram obtidas de acordo com o método Ch 5-91³⁰ em um espectrofotômetro UV- vis Shimadzu, modelo UV-2550.

Elaboração dos extratos vegetais antioxidantes

Os extratos antioxidantes de unha-de-gato (*Uncaria tomentosa*) e barbatimão (*Styphnodendro adstringes*) foram obtidos através da extração a frio com etanol e água na proporção 50:50 (v/v), numa proporção amostra/mistura de solvente de 1:10 à temperatura ambiente (28 °C) sob agitação mecânica (Incubadora TE-420) por 3 h. Seguidos de filtração a vácuo, remoção do solvente sob pressão reduzida a 50 °C em rotaevaporador e liofilização para posterior armazenamento em recipientes de vidro, protegidos da luz e à temperatura ambiente até o momento de sua utilização.

Outra técnica de extração direta dos compostos fenólicos foi empregada para avaliar diretamente o efeito antioxidante dos vegetais unha-de-gato e barbatimão. As cascas dos vegetais foram imersas, separadamente em óleo de linhaça, na proporção de 1:20 (p/p), durante 60 minutos, sob agitação. Após filtração do material vegetal, o óleo de linhaça foi utilizado para o preparo das emulsões.

Teor de fenólicos Totais (TFT)

O teor de fenólicos totais dos extratos vegetais hidrofílicos foi determinado de acordo com o método Folin-Ciocalteu³³, com algumas modificações. Uma alíquota de 150 µL do extrato (5 mg/mL em etanol) foi transferida para um tubo de ensaio contendo 60 µL de Folin-Ciocalteu reagente e 2.61 µL de água destilada. A mistura foi agitada e após 1 min foi adicionado 180 µL de Na₂CO₃ (15%). Após a incubação das soluções durante 2 h à temperatura ambiente, as leituras das absorvâncias das misturas foram medidas a 760 nm. O ácido gálico foi usado na curva padrão (0.001-0.020 mg/mL em etanol) e os resultados foram expressos em termos de ácido gálico equivalente (mg EAG/g extrato).

DPPH sequestro do radical livre

A atividade de sequestro de radicais livres dos extratos vegetais hidrofílicos foi determinada com base no método DPPH³⁴, com algumas modificações. Uma alíquota de 30 µL do extrato foi adicionada em 3.0 mL de solução diluída de DPPH em etanol (0.0236 mg/mL), agitada e incubada durante 30 min no escuro, e a absorvância foi medida a 517 nm. A curva padrão foi realizada com Trolox (100-2000 µmol/L em etanol).

FRAP (poder antioxidante de redução do ferro)

A capacidade antioxidante de redução do ferro dos extratos vegetais hidrofílicos foi determinada pelo método FRAP³⁵, com adaptações. Sob condições de escuridão, o reagente FRAP foi preparado com tampão acetato 300 mmol/L (pH 3.6), 2,4,6-tris(2-pyridyl)-s-triazine (TPTZ) 10 mmol/L em uma solução de HCl 40 mmol/L e FeCl₃ 20 mmol/L. Uma alíquota adequada do extrato foi transferida para um tubo de ensaio e adicionado 0.27 mL de água ultrapura e 2.7 mL do reagente FRAP. A mistura foi agitada e mantida num banho de água durante 30 minutos a 37°C. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, amostras e padrões foram lidos a 595 nm. A curva padrão foi realizada com Trolox (100-2000 µmol/L em etanol). Os resultados foram expressos em µmol equivalente Trolox (TE)/g extrato.

HPLC

As análises cromatográficas dos extratos vegetais hidrofílicos foram realizadas³⁶ com adaptações, em um cromatógrafo líquido de alto desempenho (HPLC) Shimadzu (Kyoto, Japão), equipado com um injetor automático Rheodyne 7125i e um detector UV/VIS. As colunas utilizadas foram, Shimadzu LC-18 (25 cm x 4,6 mm, tamanho de partícula de 5µm, Supelco, Bellefonte, PA) e uma pré-coluna C-18 ODS Shimadzu. Para a identificação dos compostos fenólicos, as amostras foram eluídas com um sistema de gradiente consistindo em solvente A (ácido acético a 2%, v/v) e solvente B (acetonitrilo: metanol, 2: 1, v/v), usado como o célula Fase, com uma taxa de fluxo de 1 mL/min. A temperatura da coluna foi

mantida a 25 ° C e o volume de injeção foi de 20 µL. O sistema de gradiente começou a partir de 90% de A a 0 min, a 80% de A a 10 min, 70% de A a 15 min, 60% de A a 25 min, 50% de A a 30-40 min, 75% de A a 42 min, E 90% A a 44 min. Os compostos fenólicos foram identificados por meio da comparação dos tempos de retenção com padrões de ácidos fenólicos e flavonoides, sendo quantificados em concentrações de µg/mL. Os picos dos compostos fenólicos foram monitorizados a 280 nm. O software Lab Ssolutions (Shimadzu) foi usado para controlar o sistema LC-UV e para o processamento de dados.

Preparo das partículas de óleo de linhaça

Inicialmente foram preparadas as soluções aquosas de alginato de sódio (2% p/p) e de cloreto de cálcio (4 % p/p). As misturas contendo solução de alginato de sódio, 5% de óleo de linhaça (equivalente ao total da emulsão), aproximadamente 0,01% de tween 80 (estabilizante) e extratos vegetais hidrofílicos de unha-de-gato e barbatimão, em diferentes concentrações, foram homogeneizadas em rotor-estator (Biofoco - BF2 DIH 27000), por 5 minutos. Alternativamente, preparou-se a emulsão com o óleo de linhaça já aditivado de compostos hidrofóbicos vegetais. Uma amostra sem extrato vegetal antioxidante foi utilizada como controle.

Cada emulsão foi gotejada, utilizando uma seringa com agulha (scalp 27,5G: 0,38 x 13 mm), em solução de cloreto de cálcio (4% p/p) sob agitação. A distância da agulha à superfície da solução de cloreto de cálcio foi de 8 cm. As partículas com óleo permaneceram em repouso na solução de cloreto de cálcio por 30 minutos e foram posteriormente retirados, com auxílio de uma peneira.

A secagem das micropartículas produzidas através de gelificação iônica foi realizada com o método e equipamento de secagem por tambor rotacional, com desumidificação do ar com sílica pré-acoplada, desenvolvido por Melo (2016). Os géis foram pesados e colocados dentro do tambor sob rotação inicial de 2700 rpm e aumentada gradativamente até 4000 rpm para evitar perda de material. As micropartículas foram pesadas a cada 30 minutos durante a secagem até atingirem peso constante. As partículas com óleo foram secas a temperatura ambiente (25 °C) com umidade relativa do ar entre 55-60%.

As amostras de óleos com e sem os aditivos foram codificadas conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1. Codificação e descrição das amostras

Código	Descrição das amostras
---------------	-------------------------------

OL	Óleo de linhaça <i>in natura</i>
OLBA	Óleo de linhaça <i>in natura</i> + barbatimão
OLUG	Óleo de linhaça <i>in natura</i> + unha de gato
Controle	Partícula de óleo de linhaça
BA1000	Partícula de óleo de linhaça + extrato de BA 1000 mg/kg
BA2000	Partícula de óleo de linhaça + extrato de BA 2000 mg/kg
BA3000	Partícula de óleo de linhaça + extrato de BA 3000 mg/kg
BA4000	Partícula de óleo de linhaça + extrato de BA 4000 mg/kg
BA5000	Partícula de óleo de linhaça + extrato de BA 5000 mg/kg
UG1000	Partícula de óleo de linhaça + extrato de UG 1000 mg/kg
UG2000	Partícula de óleo de linhaça + extrato de UG 2000 mg/kg
UG3000	Partícula de óleo de linhaça + extrato de UG 3000 mg/kg
UG4000	Partícula de óleo de linhaça + extrato de UG 4000 mg/kg
UG5000	Partícula de óleo de linhaça + extrato de UG 5000 mg/kg
CAPOLBA	Partícula de óleo de linhaça + BA
CAPOLUG	Partícula de óleo de linhaça + UG

Caracterização do óleo particulado de linhaça

Para a avaliação dos tamanhos das partículas de óleo de linhaça, trinta micropartículas úmidas e secas foram medidas por meio de um paquímetro digital, no qual foi possível calcular a média e desvio padrão do diâmetro em milímetros das micropartículas (Equação 1).

$$d_{\text{medio}} = \frac{\sum_{i=1}^{30} d_i}{n} (1)$$

onde d é o diâmetro da partícula e n é o número de partículas.

A morfologia das partículas foi analisada em um microscópio óptico, marca Quimins, modelo Q77085-4, observadas com objetiva de 5x de aumento e as imagens capturadas com câmera convencional.

O teor de óleo superficial das partículas foi determinado³⁷ em tubos Falcon, contendo 2g de partículas, foram adicionados 15 mL de hexano. A mistura foi homogeneizada em agitador tipo vortex por 2 minutos, e em seguida, centrifugada por 15 minutos a 5000 rpm. O sobrenadante foi recolhido e o resíduo restante das partículas foi lavado três vezes com 20

mL de hexano. O solvente foi evaporado a 60 °C em estufa de ar circulante e o conteúdo lipídico determinado gravimetricamente.

O conteúdo de óleo encapsulado foi quantificado a partir de 2g de amostras que foram pesadas em tubos Falcon e adicionados 10 mL de hexano, homogeneizadas em agitador tipo vortex e centrifugadas a 5000 rpm. O sobrenadante foi descartado e ao resíduo foram adicionados 5 mL de água destilada, o que foi seguido de nova agitação em vortex por 1 minuto. Em seguida, foram adicionados 25 mL de uma solução hexano/isopropanol (3:1 v/v), e agitado em vortex por mais 2 minutos, seguido de centrifugação por 15 minutos a 5000 rpm. A fase orgânica foi cuidadosamente separada com auxílio de pipeta pasteur e transferida para um erlenmeyer previamente tarado. O processo de extração com a solução hexano/isopropanol foi repetido por mais duas vezes e a fase orgânica coletada no mesmo erlenmeyer. A fase orgânica coletada foi evaporada a 60 °C em estufa de ar circulante e o conteúdo lipídico determinado gravimetricamente³⁸.

Para análise de umidade, as micropartículas foram colocadas em placas de petri descartáveis medindo 60x10 mm devidamente pesadas, em dissecadores contendo pentóxido de fósforo em pó, com a finalidade de criar uma atmosfera de 0% de umidade relativa (UR= 0%). As placas foram pesadas a cada 48 h até atingir peso constante, momento em que a atmosfera e a amostra dentro do dissecador atingissem o equilíbrio (FINK, 2012). Para determinar a umidade foi utilizada a Equação 2:

$$Umidade (\% b.u.) = \frac{100 \cdot (P_i - P_f)}{P_i} \quad (2)$$

onde P_i e P_f são, respectivamente, o peso inicial e final das partículas.

A atividade de água das partículas foi determinada com um equipamento da marca AQUALAB de modelo 4 TEU, seguindo as instruções do seu manual. Sílica ($A_w = 0,0$) à 25°C foi utilizada para calibrar o equipamento. As amostras foram colocadas em cápsulas aferidas do próprio equipamento, e a leitura foi realizada em triplicata.

Estabilidade oxidativa do óleo de linhaça fluido e particulado

O equipamento Rancimat foi usado para estimar a estabilidade do óleo de linhaça para a oxidação antes e após a encapsulação. O Rancimat é um teste acelerado e expressa o resultado em período de indução (PI), definido como o intervalo de tempo correspondente ao ponto de inflexão da curva de condutividade *versus* tempo. Seguindo metodologia da AOCS (2009), 2 g de amostra fluida ou particulada foram pesados em cada tubo de reação,

e determinou-se a 110 °C e 10 L de ar/h utilizando aparelho Rancimat 873 (Metrohm, Herisau, Suíça)³⁰.

Avaliação da oxidabilidade de óleo vegetal

Avaliação da tendência à oxidação de óleos vegetais, expressa em % de oxidabilidade, de acordo com os cálculos cinéticos³⁹:

$$OX = [0.02(\%O) + (\%L) + 2(\%Ln)]/100 \quad (3)$$

Onde, OX = oxidabilidade do óleo vegetal / %

%O = teor de ácido oleico / massa %

%L = teor de ácido linoleico / massa %

%Ln = teor de ácido linolenico / massa %

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teor de fenólicos totais (TFT) dos extratos de unha de gato e barbatimão investigados neste trabalho apresentaram valores de 138,75 e 246,56 mg de EAG/g de extrato, valores superiores aos encontrados por Cordeiro⁴⁰. Sabe-se que os diferentes compostos presentes nos extratos vegetais são influenciados pelo processo de extração, além da natureza química da planta, e de outros componentes. A polaridade dos solventes e suas misturas influenciam fortemente a extração, onde misturas de solventes moderadamente polares como etanol-água foram altamente eficientes para extrair os compostos antioxidantes dos extratos vegetais estudados. Geralmente as soluções hidroalcoólicas apresentam resultados satisfatórios para a extração de compostos fenólicos⁴¹.

Vários ensaios são realizados para determinar o poder antioxidante dos componentes presentes nos extratos vegetais. Dentre eles os métodos DPPH e FRAP são os mais utilizados para estes tipos de vegetais devido aos mecanismos de ação antioxidante de seus compostos químicos. Os extratos vegetais estudados comprovaram que o TFT presentes são eficientes em sequestrar o radical livre DPPH[•], como também em reduzir Fe³⁺ a Fe²⁺ através da doação de elétrons.

Os resultados da atividade antioxidante, avaliados pelo ensaio DPPH[•] expresso em EC₅₀ (µg/mL), mostraram que o extrato de unha de gato (44,85% ± 0,00) apresentou capacidade antioxidante ligeiramente maior, quando comparado ao extrato de barbatimão (45,95% ± 0,00). Isto porque a atividade antioxidante pelo DPPH[•], expressa em EC₅₀,

corresponde a concentração da amostra necessária para reduzir a quantidade inicial do radical DPPH[•] em 50%. Desta forma, quanto menor o valor de EC₅₀ melhor é a capacidade antioxidante do extrato. Esta tendência também seguiu no ensaio de FRAP, apontando o extrato de unha de gato como mais expressivo na redução do ferro, correspondendo a 635,87 µmol equivalente ao Trolox/g de extrato, enquanto o extrato de barbatimão apresentou valor de 416,12 µmol equivalente ao Trolox/g de extrato. A literatura confirma o potencial antioxidante e a presença de alto teor de compostos fenólicos em extratos de *Stryphnodendron adstringens* e *Uncaria tomentosa* indicando o barbatimão e a unha de gato como agentes anticancerígenos^{42,43,44}.

A composição e a quantificação, por cromatografia líquida de alta eficiência, dos principais compostos fenólicos presentes nos extratos de unha de gato e barbatimão são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Compostos fenólicos dos extratos de unha de gato e barbatimão.

Compostos fenólicos	Unha de gato (µg/mg de extrato)	Barbatimão (µg/mg de extrato)
<i>Ácidos</i>		
3,4 dihidroxibenzóico	30,5	68,8
4 Hidroxibenzóico	-	26
p-Cumárico	61,5	11,4
Salicílico	105,5	795,2
Siríngico	-	40,2
2,5 dihidroxibenzoico	749	345,6
Vanílico	20	18,6
Felúrico	42	39,4
Cafeico	7,5	-
<i>Flavonoides</i>		
Rutina	71	-
Miricetina	32	377
Quercitina	11	-
Kampferol	19	-

Crisina	15,5	-
Total	1.164,5 µg composto/mg extrato	1.722,2 µg composto/mg extrato

Foram identificados 12 compostos fenólicos no extrato de unha de gato e 9 compostos fenólicos no extrato de barbatimão. Os picos foram positivamente evidenciados e confirmados com base no tempo de retenção correspondente aos padrões de referência existentes. Cada composto fenólico foi quantificado a partir de uma curva de calibração.

Os ácido salicílico e 2,5 dihidroxibenzóico foram os fenólicos predominantes encontrados no extrato de barbatimão, enquanto a miricetina, como único flavonoide identificado. Já o extrato de unha de gato apresentou o ácido fenólico 2,5 dihidroxibenzoico como majoritário e a presença de vários flavonoides, na seguinte ordem de concentração rutina > miricetina > kampferol > crisina > quercitina. Os vegetais estudados têm se destacado por serem ricas fontes naturais de biocompostos como pode ser visto na análise cromatográfica e por apresentarem propriedades biológicas benéficas. Entre os bioaditivos antioxidantes, ressalta-se os extratos obtidos a partir de plantas, como a unha de gato (*Uncaria tomentosa*) e o barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*) que possuem compostos que apresentam um enorme poder antioxidante^{18,21}.

Os resultados referentes à caracterização físico-química do óleo de linhaça utilizado como composto nutricional para produção do óleo particulado são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Características físico-químicas do óleo da semente de linhaça.

Parâmetros	Óleo de linhaça
Índice de peróxido (meq 1000g ⁻¹)	ND
Densidade (g/cm ³)	0,926
Viscosidade (mm ² /s ²)	26,21
Dienos	2,028
Trienos	0,477
Período de indução (h)	1,6 ± 0,07 h
Ácidos graxos (g/100 g dos ácidos graxos totais)	
Ácido palmítico (C16:0)	6,42
Ácido esteárico (C18:0)	4,90
Ácido oleico (C18:1)	19,40
Ácido linoleico (C18:2)	18,10

Ácido α -linolênico (C 18:3)	51,18
^a AGS	11,32
^b AGI	88,68
^c AGPI/AGS	7,83
^d n-6/n-3	0,35

^aAGS - somatório de ácidos graxos saturados; ^bAGI – somatório de ácidos graxos insaturados; ^cAGI/AGS - razão entre somatório dos ácidos poliinsaturados e saturados) e ^dn-6/n-3 (razão entre somatório dos ácidos da série n-6 e n-3, respectivamente ácido linoleico e α -linolênico); ND – não detectado.

A extração a frio do óleo de linhaça gerou um rendimento de 22% e favoreceu a qualidade desta matriz oleaginosa apresentando valor do índice de peróxido (Tabela 3) inferior ao reportado por Barroso⁴⁵, que determinou um valor de 0,50 meq/kg, sendo que ambos atenderam as recomendações do Codex Alimentarius Comissão⁴⁶.

A deterioração de óleos é capaz de gerar o aumento nos índices de dienos e trienos, além de acarretar a elevação de vários parâmetros de qualidade das matrizes oleaginosas, entre eles, o índice de peróxido, iodo e viscosidade. Segundo Cordeiro⁴⁰, a presença de dienos conjugados semelhante ao valor de peróxido é um parâmetro para a determinação de estabilidade oxidativa de óleos. É verificado através da absorbância no comprimento de onda 232 nm e a formação de hidroperóxidos coincide com a conjugação de ligações duplas nos ácidos graxos poliinsaturados (AGPI). O valor de dienos determinado indica a qualidade do óleo de linhaça obtido.

O valor da viscosidade obtido neste estudo para o óleo de linhaça sugere que a composição de óleos com ácidos graxos de baixo peso molecular tende a apresentar viscosidade mais baixa. A densidade registrada para o óleo desta semente foi de 0,926 g/cm³ semelhante ao encontrado por Oliveira⁴⁷ e por Singh e Singh⁴⁸, respectivamente 0,928 e 0,926 g/cm³, indicando que os resultados determinados estão dentro da faixa reportada na literatura.

O perfil de ácidos graxos do óleo de linhaça apresentado, em porcentagem, na Tabela 3, mostra o ácido α -linolênico, como mais expressivo, representando 57,7% do total de AGPI. Dentre o oleico, linoleico, ácido palmítico e esteárico. Estes resultados comprovam a excelente fonte de óleo nutricional, caracterizado pela predominância de ácidos da série ômega-3 e ômega-6, reconhecidos como aliados na prevenção de doenças cardiovasculares, câncer e doenças auto-imunes^{45,49}. Estudos revelam que o teor de ácidos

graxos saturados e insaturados da composição lipídica de sementes de linhaça são influenciados de acordo com a variedade de semente e a condição de processamento⁵⁰.

Em relação a razão de AGI/AGS, o Departamento de saúde e segurança social da Inglaterra - DHSS (1994), recomenda que o valor da razão AGI/AGS deve ser de no mínimo 0,45. Valores inferiores a este, caracterizam alimentos pouco saudáveis, especialmente em relações às doenças cardiovasculares. O valor obtido no presente estudo foi de 7,83, o que certifica que o óleo de linhaça é de fato uma fonte alimentícia saudável.

A literatura tem associado a redução do risco de doenças cardíacas com valores baixos na relação n-6/n-3⁵¹. Neste estudo, a razão determinada foi de 0,35, superior ao reportado por Khattab e Zeitoun⁵², que registrou relação de 0,28, ambos dentro do intervalo recomendado pelo Departamento de saúde e segurança social da Inglaterra - DHSS (1994), que propõe uma relação dos ácidos graxos n-6/n-3 com valor de no máximo 4.

O resultado do período de indução do óleo de linhaça, obtido pelo método de oxidação acelerado Rancimat, mostra a baixa estabilidade oxidativa desta matriz oleaginosa, o que é justificado pelas características de composição de relevante nível de AGPI. Esta maior tendência à oxidação do óleo de linhaça também é vista quando da aplicação da equação (2), formulada a partir de estudos cinéticos e que estima uma previsão da oxidabilidade de um óleo a partir da sua composição de AGI³⁹, que de acordo com os cálculos, verificou-se valores de 1,21 % de oxidabilidade do óleo de linhaça, que representa mais que o dobro de valores reportados para os óleos de girassol (0,57 %), óleo de soja (0,55 %) e milho (0,45 %)⁴⁰.

A Figura 1 mostra as curvas da estabilidade oxidativa obtidas pelo equipamento Rancimat para óleo de linhaça *in natura* (OL), e das amostras do óleo de linhaça com extratos hidrofóbicos vegetais de unha de gato (OLUG) e barbatimão (OLBA), nas formas fluida e em partícula. As amostras com óleo fluido apresentaram uma curva típica de oxidação com um ponto de inflexão inicial e um rápido aumento no valor da condutividade, chegando a atingir 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ em apenas 4 h. Observou-se que as amostras de óleo fluido com extrato hidrofóbico de BA ou UG, foram similares a amostra de óleo de linhaça sem aditivos. Desta forma, os compostos incorporados no óleo provenientes dos vegetais não foram suficientes em controlar as reações químicas degenerativas que produziram os voláteis que alteraram a condutividade da água. Por outro lado, quando o óleo de linhaça aditivado foi encapsulado, obteve-se um comportamento oxidativo acelerado distinto do óleo fluido. A amostra em pó causou um ligeiro aumento inicial da condutividade da água, mas em seguida o valor deste parâmetro estabilizou com aproximadamente 5h. Este comportamento foi diferente do perfil apresentado no trabalho de Gallardo e colaboradores⁵⁴

com micropartículas de óleo de linhaça obtidas por secagem por atomização com diferentes materiais de parede.

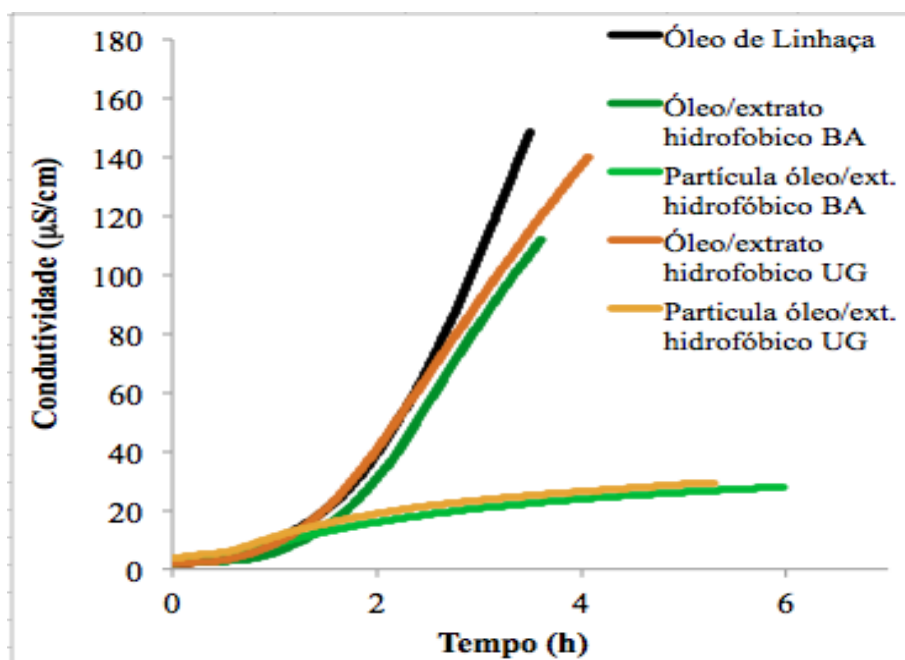


Figura 1. Curva da estabilidade oxidativa (condutividade vs tempo) obtida pelo teste acelerado em Rancimat com amostras de óleo de linhaça com ou sem antioxidantes, nas formas fluida ou encapsulada.

Estabilidade oxidativa das partículas de óleo de linhaça/extratos vegetais hidrofílicos

A caracterização visual das partículas de óleo de linhaça produzidas pelo processo de gelificação iônica é apresentada na Figura 2. Pode-se observar pela micrografia em objetiva de aumento de 5x que as partículas secas se apresentaram quase esféricas com retrações características do processo de secagem. Todas partículas foram produzidas nas mesmas condições, resultando em amostras de características morfológicas semelhantes. O diâmetro médio das partículas controle secas foi de $1,05 \pm 0,05$ mm, de acordo com as medidas realizadas com paquímetro. A coloração das amostras variou de acordo com a concentração do antioxidante. Sendo a amostra controle de cor amarelada e as demais com tons amarronzados (Figura 2).

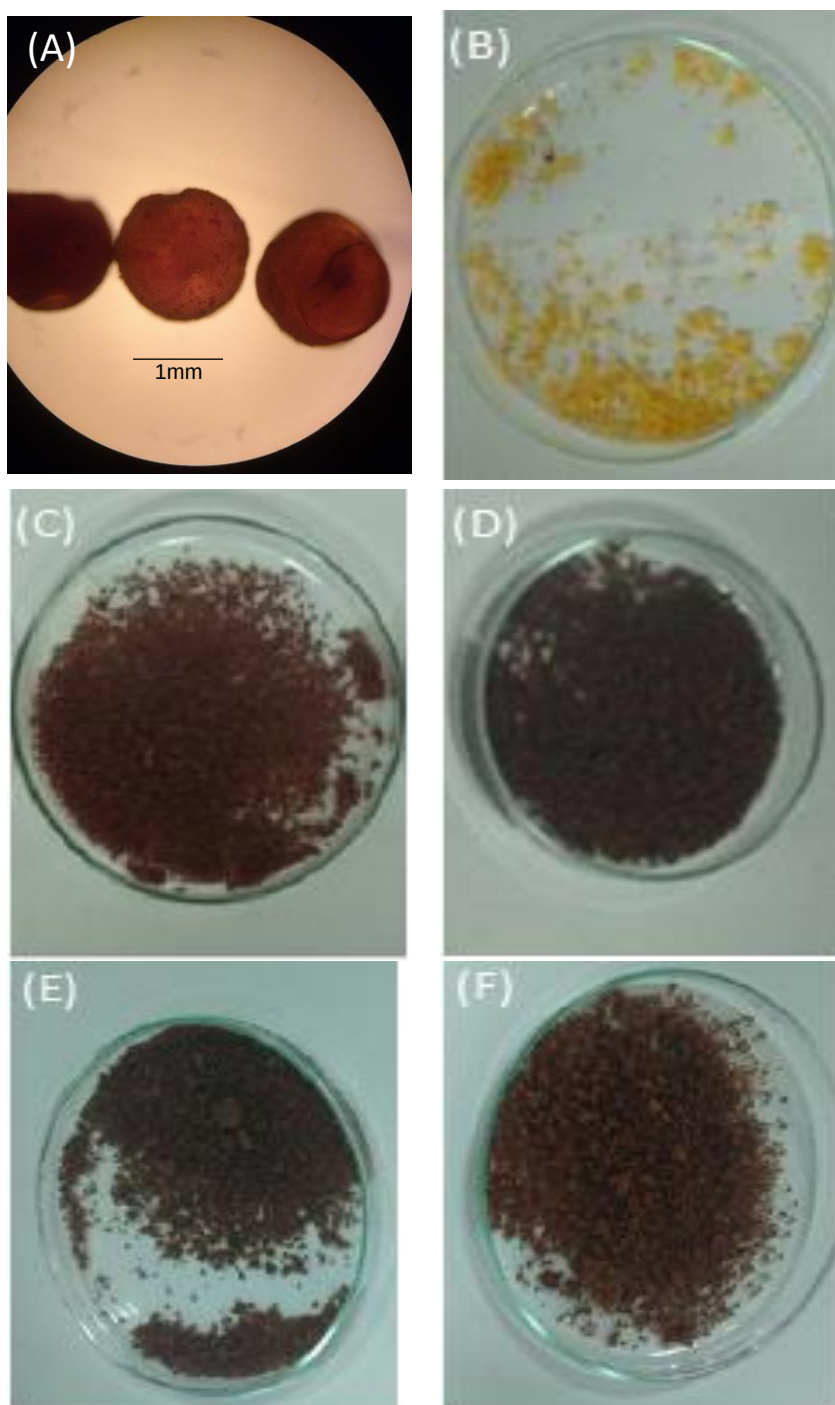


Figura 2. Caracterização visual das partículas de óleo de linhaça com ou sem antioxidantes. A) Micrografia das partículas UG5000, (B) Partícula controle, (C) Partícula BA3000, (D) Partícula BA5000, (E) Partícula UG3000, (F) Partícula UG5000.

O processo de secagem das micropartículas seguiu um decaimento exponencial (Figura 3), sendo que nas primeiras três horas é onde está evidenciado a maior perda de umidade do processo. Após 5 h de secagem obteve-se mais de 75% de água evaporada, o que foi considerado como equilíbrio visto que entre 5 e 6 h (300 e 400 min) não houve mudança de peso das micropartículas.

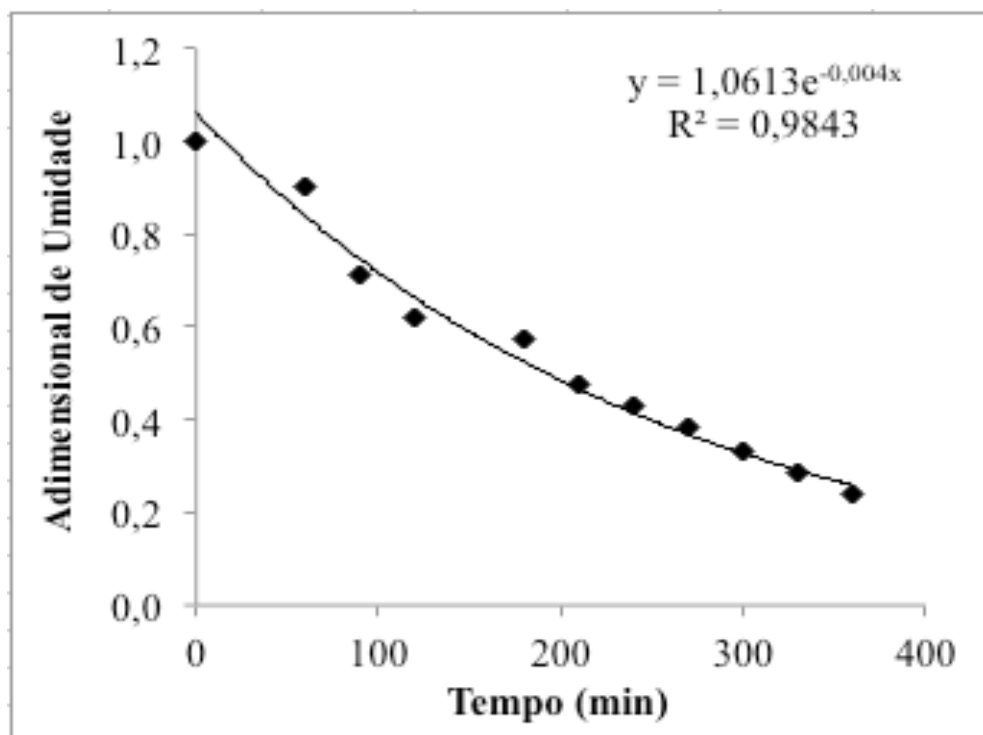


Figura 3. Curva de secagem a 25 °C das micropartículas de óleo de linhaça (controle).

A umidade e atividade de água das diferentes micropartículas secas são apresentadas na Tabela 4. A umidade de todas as partículas foi sempre inferior a 5,5% em base úmida (b.u.). A atividade de água teve valores entre 0,2-0,3, excetuando-se para a partícula com 5000 mg/kg de extrato de unha de gato, que obteve atividade de água 0,42.

Tabela 4. Valores de umidade e atividade de água das partículas secas de óleo de linhaça com ou sem antioxidantes.

Amostra	Umidade (% b.u.)	Atividade de água
Partícula óleo controle	5,4	0,22±0,01
Partícula óleo/BA3000	2,0	0,28±0,00
Partícula óleo/BA5000	2,6	0,23±0,00
Partícula óleo/UG3000	2,7	0,24±0,00
Partícula óleo/UG5000	5,2	0,42±0,00

Não houve presença de óleo superficial nas partículas analisadas, consequentemente 100% do óleo de linhaça foi encapsulado, indicando que o processo de encapsulação pelo método de gelificação iônica foi eficaz em aprisionar o óleo dentro da

partícula. Por outro lado, as partículas não foram totalmente solúveis, comprometendo a avaliação da fração de óleo encapsulado.

A eficácia da tecnologia de encapsulação está relacionada com a qualidade do material encapsulado após o processo. Assim, visando preservar as propriedades nutricionais e funcionais do óleo de linhaça, a técnica de encapsulação por gelificação iônica foi escolhida por não empregar altas temperaturas e por ser adequada para encapsular compostos hidrofóbicos, como óleos. Estudos tem mostrado que o aumento da estabilidade de óleos por meio da adição de um antioxidante⁵³. Considerando a importância dos antioxidantes naturais na preservação de óleos e de gorduras, os vegetais unha de gato e barbatimão foram usados como aditivos para controlar a estabilidade oxidativa das partículas de óleo de linhaça, sendo estas então avaliadas método acelerado Rancimat. Vários estudos reportam a utilização do método Rancimat para investigar a estabilidade oxidativa de óleos, biodiesel e partículas de óleo^{40, 54, 55}.

A Figura 4 apresenta as curvas de estabilidade oxidativa das partículas aditivadas, em diferentes concentrações, com os extratos hidrofílicos de barbatimão e de unha de gato, obtidas pelo equipamento Rancimat. Todas estas curvas seguiram o mesmo padrão de estabilização da condutividade com o tempo, como foi discutido acima para as partículas apresentadas na Figura 1. Assim, as curvas apresentadas nesta Figura não conseguiram atingir o limite da condutividade necessária para o equipamento calcular o PI automaticamente. Isto pode ser explicado pela ausência de substâncias capazes de alterar a condutividade da água, responsável diretamente pela formação das curvas indispensáveis para calcular o ponto de inflexão.

Comparando-se a curva de estabilidade oxidativa da partícula controle com as partículas com óleo aditivado (Figura 4), percebe-se um efeito estabilizador causado pelos antioxidantes presentes no extrato hidrofílico vegetal.

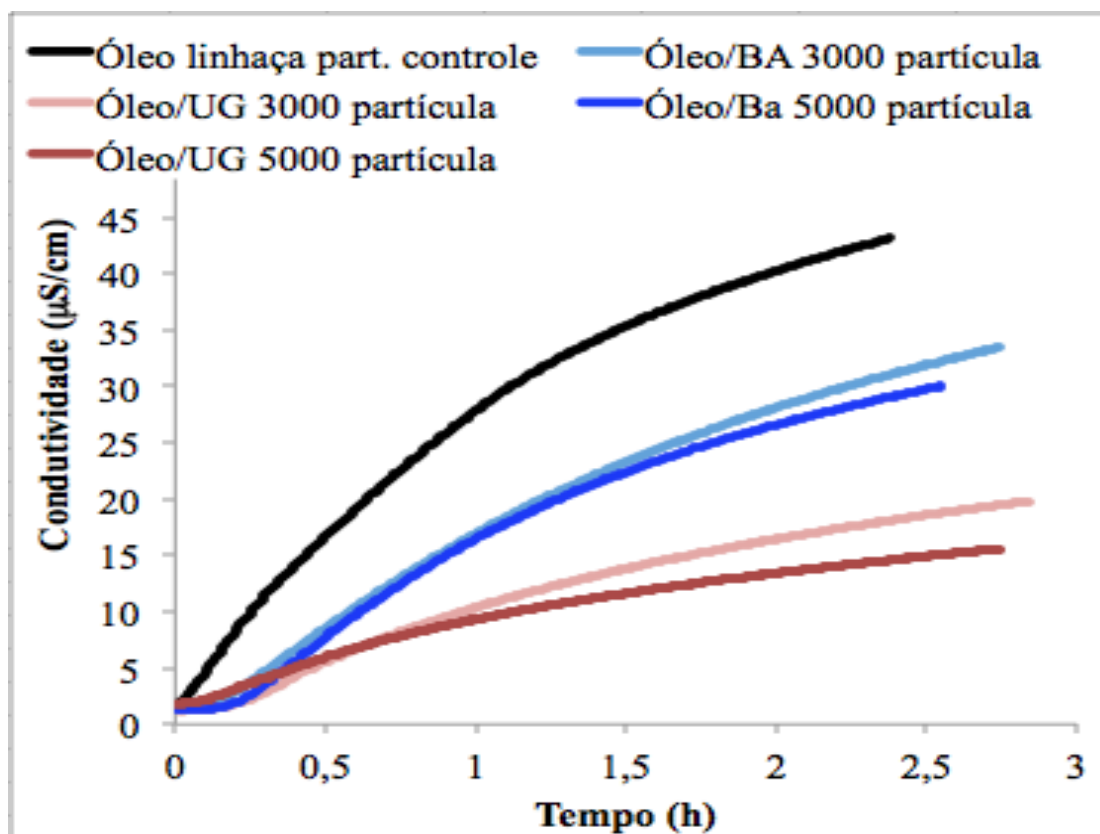


Figura 4 - Curvas da estabilidade oxidativa das partículas aditivadas com extratos hidrofílicos de barbatimão e unha de gato nas concentrações de 3000 mg/kg e 5000 mg/kg obtidas pelo equipamento Rancimat.

O extrato de unha de gato apresentou um maior efeito estabilizador do que o extrato de barbatimão. Com relação às concentrações dos extratos na emulsão (3000 e 5000 mg/kg) não foi observado nenhum efeito positivo, tendo em vista que as curvas de estabilidade foram muito similares para cada tipo de vegetal, estes resultados apresentam a mesma tendência dos resultados obtidos por Mafaldo e colaboradores⁵⁶ (2016) ao testar partículas de unha de gato nas concentrações de 1000 e 2000 mg/kg. Os resultados obtidos pelo Rancimat corroboram a melhor atividade antioxidante do extrato hidrofílico de unha de gato apresentada nos métodos de DPPH e FRAP, apesar do extrato de barbatimão conter maior concentração de compostos fenólicos. Quando comparada às curvas de estabilidade oxidativa das partículas com óleo aditivado de compostos hidrofóbicos dos vegetais (Figura 1) com as partículas com compostos hidrofílicos (Figura 4), percebe-se que a primeira apresenta comportamento entre os encontrados para o extrato hidrofílico de barbatimão e de unha de gato.

CONCLUSÕES

Os resultados indicaram que o óleo de linhaça é importante fonte de ácidos graxos da série ômega-3 e ômega-6, e consequentemente apresentaram baixa estabilidade oxidativa. Os extratos de barbatimão e unha de gato são fontes de compostos bioativos com atividade antioxidante, destacando-se os ácidos fenólicos 2,5-dihidroxibenzóico, salicílico, 3,4 diroxibenzóico, p-Cumárico, Siríngico e Felúrico, enquanto os flavonóides, miricetina e rutina como os mais expressivos. A capacidade antioxidante avaliada pelos métodos DPPH e FRAP, comprova a presença de substâncias bioativas nos extratos estudados fundamentando a eficácia dessas plantas como antioxidantes. No entanto, os resultados de estabilidade oxidativa dos óleos fluidos, pelo método acelerado de Rancimat, foram similares para amostras com ou sem antioxidantes.

As partículas de óleo de linhaça contendo ou não os extratos vegetais unha de gato e barbatimão foram produzidas por gelificação iônica, de forma simples, acessível economicamente, de fácil reprodução e eficiente. No caso do óleo particulado houve diferença no perfil de estabilidade oxidativa obtido pelo teste acelerado do Rancimat. Concluiu-se que o extrato hidrofílico de unha de gato foi o mais efetivo para reduzir as reações oxidativas no óleo de linhaça particulado, pois foi extraído mais compostos fenólicos. Assim, sugere-se que o uso de extratos antioxidantes associados a tecnologias de encapsulação simples e brandas, como a encapsulação e uso de antioxidantes, apresenta potencial para aumento da vida de prateleira do óleo particulado.

REFERÊNCIAS

1. Pathak N, Rai A K, Kumari R, Bhat K V, Value Addition In Sesame: A perspective on bioactive components for enhancing utility and profitability. *Pharmacol Rev*, 2014 6(16):147-55.
2. Ros E, Miranda J L, Picó C, Rubio M A, Babio N, Vila A S, Jiménez F P, Escribá E, Bulló M, Solanas M, Hernández A G, Salvadó J S, Consenso sobre las grasas y aceites en la alimentación de la población española adulta; Postura de la federación española de sociedades de alimentación, *Nutr Hosp*. 2015 32(2):435-77.
3. Gómez M E D B. Modulação da composição de ácidos graxos poliinsaturados ômega 3 de ovos e tecidos de galinhas poedeiras, através da dieta. I. Estabilidade Oxidativa. Tese - (Doutorado em ciência dos alimentos), Faculdade De Ciências Farmacêuticas, Universidade De São Paulo - Usp. São Paulo, 2003. 149 P.
4. Carrara Cristina L, Esteves Ana Paula, Gomes Rafael T, Guerra Luanda L. Uso da semente de linhaça como nutracêutico para prevenção e tratamento da arterosclerose. *Rev Eletr Farm*. 2009 4:1-9.
5. Rubilar M, Gutiérrez C, Verdugo M, Shene C, Sineiro J. Flaxseed as a source of functional ingredients. *J Soil Sci Plant Nutr*. 2010 10(3):373-77.

6. Couto A N, Wichmann F M. A Efeitos da farinha da linhaça no perfil lipídico e antropométrico de mulheres. *Alim. Nutr.* 2011 22(4): 601-8.
7. Ding H H, Cui S W, Goff H D, Et Al. Soluble polysaccharides from fl axseed kernel as a new source of dietary fibres: extraction and physicochemical characterization. *Frin*, 2014 56:166–73.
8. Novello D, Pollonio MAR. Caracterização e propriedades da linhaça (*Linum usitatissimum* L.) e subprodutos. *Boletim Centro De Pesquisa De Processamento De Alimentos*. 2011 29(2):317–30.
9. Kaushik P, Dowling K, Barrow C J, Adhikari B. Microencapsulation of omega-3 fatty acids: a review of microencapsulation and characterization methods. *J Funct Foods*. 2014 19(B):868-81.
10. Lima A R, Pereira R G F A, Sheila Andrade Abrahão S A. Compostos bioativos do café: atividade antioxidante in vitro do café verde e torrado antes e após a descafeinação. *Quím Nova*. 2010 33(1):20-4.
11. Chen B, McClements D J, Decker E A. Minor Components In Food oils: a critical review of their roles on lipid oxidation chemistry. In: *Bulk Oils And Emulsions*. *Crit Rev Food Sci Nutr*. 2011 51:901-16.
12. Andrade M A, Cardoso M G C, Batista, L R, Mallet A C T, Machado S M F. Óleos essenciais de *cymbopogon nardus*, *cinnamomum zeylanicum* e *zingiber officinale*: composição, atividades antioxidante e antibacteriana. *Rev. Ciênc. Agron*. 2012 43(2):399-408.
13. Lang G, Buchbauer G. A Review on recent research results (2008-2010) on essential oils as antimicrobials and antifungals. *Flavour Frag. J.* 2012 27(1):13-39.
14. Barriuso B, Astiasarán I, Ansorena D, A Review of analytical methods measuring lipid oxidation status in foods: A Challenging Task. *Eur Food Res Technol* 2013 236(1):1-15.
15. Ansorena D, Barriuso B, Astiasarán L, Rodriguez-Estrada Mt, Thermo-Oxidation Of Cholesterol: Effect of the unsaturation degree of the lipid matrix. *Food Chem*. 2013 141:2757–64.
16. Chan Pt, Matanjun P, Yasir Sm, Tan Ts. Antioxidant activities and polyphenolics of various solvent extracts of red seaweed, *Gracilaria Changii*. *J Appl Phycol*. 2015 27:2377-86.
17. Yang R, Li X, Lin S, Zhang Z, Chen F. Identification of novel peptides from 3 to 10kDa pine nut (*Pinus koraiensis*) meal protein, with an exploration of the relationship between their antioxidant activities and secondary structure. *Food Chem*. 2016 Mar 15;219:311-20.
18. Melo J O M, Endo T H, Amado L E B, Svidzinski A E, Baroni S, Mello J C P, Amado C A B. Effect of *stryphnodendron adstringens* (Barbatimão) bark on animal models of nociception. *Rev. Bras. Cienc. Farm*. 2007 43(3):465-9.
19. Brewer M S. Natural antioxidants: sources, compounds, mechanisms of action, and potential applications. *Compr Rev Food Sci Food Saf*. 2011 10:221-47.
20. Burda S, Oleszek W. Antioxidant And Antiradical Activities Of Flavonoids. *J. Agric. Food Chem*. 2001 49(6):2774–2779.
21. Anand S P, Sati N. Artificial Preservatives and Their Harmful Effects: Looking. *Int J Pharm Sci Res*. 2013 4:2496-2501.
22. Rosa, C S, Kubota E, Stein M, Nogara G P, Vizzoto M. Avaliação do efeito de extrato de farinha de alfarroba (*Ceratonia Siliqua* L.) na estabilidade oxidativa e cor de hambúrgueres congelados. *Semin-Cienc Agrar*. 2013 34(5):93-8.
23. Shah B, Davidson P M, Zhong Q. Nanodispersed Eugenol Has Improved Antimicrobial Activity Against *Escherichia Coli* O157:H7 And *Listeria Monocytogenes* In Bovine Milk *Int J Food Microbiol*. 2013 161(1):53–9.
24. Spigno G, Donsì F, Amendola D, Sessa M, Ferrari G, De Faveri D M. Nanoencapsulation systems to improve solubility and antioxidant efficiency of a grape marc extract into hazelnut paste. *J. Food Eng*. 2013 114(2):207–14.

25. Çam M, İçyer N C, Erdogan F. Pomegranate peel phenolics: microencapsulation, storage stability and potential ingredient for functional food development. *Food sci. Technol.* 2014 55:117-23.
26. Pasrija D, Exhilarasi P N, Indrani D, Anandharamakrishnan C. Microencapsulation of green tea polyphenols and its effect on incorporated bread quality. *Food sci. Technol.* 2015 64:289-96.
27. Nunes G L, Boaventura B C B, Pinto S S, Verruck S, Murakami F S, Prudêncio E S, Amboni R D M C. Microencapsulation of freeze concentrated *ilex paraguariensis* extract by spray drying. *J. Food Eng.* 2015 151:60-8.
28. Silva I P, Andrade C J, Neves E. Encapsulamento de óleo de buriti para produção de alimentos funcionais. *Revista Citino*, 2012 2(3):18.
29. Hartman L, Lago L C. Rapid preparation of fatty acids methyl esters. *Laboratory Practice.* Londres, 22:475-6 1973.
30. AOCS - American Oil Chemists Society. Official methods and recommended practices of the AOCS. 6th Ed. Champaign: Aocs; 2009.
31. AOCS - American Oil Chemists Society. Official methods and recommended practices of the AOCS. Champaign: Aocs; 2014.
32. ASTM D4052. Standard test method for density, relative density , and api gravity of liquids by digital density meter. Pennsylvania, 19428-2959, 2015.
33. Slinkard K, Singleton, V L. (1977). Total phenol analyses: automation and comparison with manual methods. *Am J Enol Viticult.* 28(1):49–55.
34. Rufino M D S M, Alves R E, Brito E S, De Moraes S M, De Sampaio C D G, Pérez-Jiménez J, Saura-Calixto F D. Metodologia Científica: Determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre DPPH. *Comunicado Técnico Embrapa.* 2007 127:1-4.
35. Rufino M D S M, Alves R E, Brito E S, De Moraes S M, De Sampaio C D G, Pérez-Jiménez J, Saura-Calixto F D. Metodologia Científica: Ddeterminação da atividade antioxidante total em frutas pelo método de redução do ferro (FRAP). *Comunicado Técnico Embrapa.* 2006 125:1-4.
36. Zhao Yx, Hua Hy, Liu L. Development and validation of an HPLC method for determination of oleanolic acid content and partition of oleanolic acid in submicron emulsions. *Pharmazie.* 2009 Aug;64(8):491-4.
37. Bae E K, Lee S J. Microencapsulation of avocado oil by spray drying using whey protein and maltodextrin. *J Microencapsul.* 2008 25(8):549–560.
38. Hardas N, Danviriyakul S, Foley J L, Nawar W W, Chinachoti P. Effect of relative humidity on the oxidative and physical stability of encapsulated milk fat. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2002 79(2):151–8.
39. Neff W E, Selke E, Mounts T L, Rinsch W, Frankel E N, Zeitoun M A M. Effect of triacylglycerol composition and structures on oxidative stability of oils from selected soybean germplasm. *J Am Oil Chem Soc.* 1992 69:111-18.
40. Cordeiro AMTM, Medeiros ML, Silva MAA, Silva IA, Soledade LEB, Souza AL. Queiroz N, Souza AG. Rancimat and PDSC accelerated techniques for evaluation of oxidative stability of soybean oil with plant extracts. *J Therm Anal Calorim.* 2013 114(2).
41. Guindani JL, Extrato de Flores de Allamanda catártica L. como Potencial Fito complexo Antioxidante. *Anais do 24º Congresso Brasileiro de Cosmetologia*, São Paulo, 2010.
42. Erowele GI, Kalejaiye AO. Pharmacology And Therapeutic Uses Of Cat's Claw. *Am J Health Syst Pharm.* 2009 66(11):992-5.
43. Santos-Filho PR, Ferreira LA, Gouvêa CMCP. Protective action against chemicalinduced genotoxicity and free radical scavenging activities of *stryphnodendron adstringens* ("Barbatimão") leaf extracts. *Rev. Bras. Farmacogn.* 2011 21(6):1000-5.
44. Barroso AKM, Torres AG, Branco VNC, Ferreira A, Finotelli PV, Freitas S P, Leão M H M R. Brown and golden fl axeed: chemical and functional properties of the seeds and the cold-pressed oils. *Ciênc. Rural.* 2014 44(1):181-7.

45. Códex Alimentarius. General standard for the use of dairy terms. Codex Standard. 2006.
46. Oliveira VB, Yamada LT, Fagg CW, Brandao MGL. Native foods from brazilian biodiversity as a source of bioactive compounds. Food Res. Int, 2012 48:170-9.
47. Singh SP, Singh D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A Review. Renew Sust Energ Ver. 2010 14(1):200–16.
48. Cupersmid L, Fraga APR, Abreu ES, Pereira IRO. Linseed: chemical composition and biological effects. Belo Horizonte:e-Sci, 5(2):33-40 2012.
49. Novello D, Pollonio MAR. Caracterização físico-química e microbiológica da linhaça dourada e marrom (*Linum usitatissimum*L.). Rev Inst Adolfo Lutz. 2012 71(2):291-300.
50. Simopoulos AP. Omega-6/Omega-3 essential fatty acid ratio and chronic diseases. Food Res. Int. 2004 20(1):77–90.
51. Khattab RY, Zeitoun MA, (2013). Quality evaluation of flaxseed oil obtained by different extraction techniques. Food Sci. Technol. 2015 53(1):338-45.
52. Mezourari S, Eichner K, Comparative study on the stability of crude and refined rice bran oil during long-term storage at room temperature. Eur. J. Lipid Sci Technol. 2007 109:98-205.
53. Gallardo G, Guida L, Martinez V, López MC, Bernhardt D, Blasco R, Islas RP, Hermida LG, Microencapsulação de óleo de linhaça por secagem por pulverização para aplicação de alimentos funcionais. Food Res. Int. 2013 52(2):473-82.
54. García-moreno PJ, Pérez-gálvez R, Guadix A, Guadix EM. Influence of the parameters of the Rancimat test on the determination of the oxidative stability index of cod liver oil. Food Sci. Technol. 2013 51:303-8.
55. Czerniak AS, Laszewska A, Tulodziecka A. A novel iron oxide nanoparticle-based method for determination of antioxidante capacity of rapeseed oils at various stages os refining process. Anal. Methods. 2015 Jun 11:4379-4822.
56. Mafaldo IM, Nascimento MKG, Grisi CVB, Cordeiro AMTM, Braga ALM. Desenvolvimento de bioativos de *Uncaria tomentosa* para estabilização de micropartículas de óleo de linhaça *Linum usitatissimum* L. Anais do II Encontro Nacional da Agroindústria: desafios da agroindústria no Brasil. 2016 Dez 874-879.

5. CONCLUSÕES

Os extratos de barbatimão e unha de gato são fontes de compostos bioativos com elevada atividade antioxidante. Nos extratos vegetais foram encontrados em destaque os ácidos fenólicos 2,5-dihidroxibenzóico, salicílico, 3,4 diroxibenzóico, ρ -Cumárico, Siríngico e Felúrico, enquanto os flavonóides, miricetina e rutina como os mais expressivos. A capacidade antioxidante avaliada pelos métodos DPPH e FRAP, comprova a presença de substancias bioativas nos extratos estudados fundamentando a eficácia dessas plantas como antioxidantes.

As sementes de linhaça são fontes de ácidos graxos poli-insaturados e compostos bioativos que a torna um potencial nutricional e funcional. Os resultados indicaram que o óleo de linhaça é importante fonte de ácidos graxos da série ômega-3 e ômega-6, e consequentemente apresentaram baixa estabilidade oxidativa, diante disso torna-se necessário a utilização de métodos que resguardecem as propriedades do óleo.

As partículas de óleo de linhaça contendo ou não os vegetais unha de gato e barbatimão foram produzidas por gelificação iônica, de forma simples, acessível economicamente, de fácil reprodução e eficiente, foi possível obter partículas com características desejáveis a um baixo custo. A partir da técnica Rancimat foi possível constatar que as partículas de óleo de linhaça assumiram maior resistência a oxidação do que os óleos fluidos, demonstrando que a encapsulação é uma alternativa promissora de aumentar a proteção de oleaginosas, aliadas aos bioativos antioxidantes liberados pelos vegetais barbatimão e unha de gato.

Considerando estes resultados, justifica-se o processo de transformação do óleo líquido em óleo particulado, para o aumento da sua estabilidade, garantindo a manutenção das propriedades nutricionais e funcionais do óleo de linhaça, permitindo sua aplicação em diferentes matrizes alimentares.

APÊNDICE A

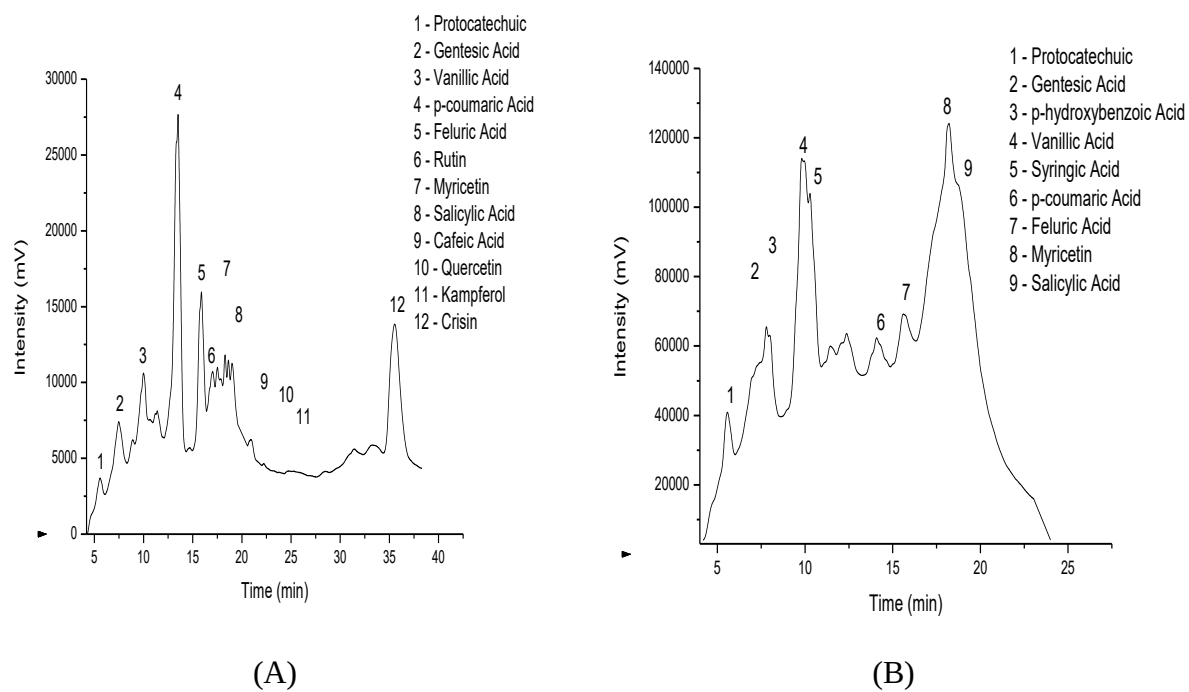


Figura 1 – Cromatogramas dos perfis de fenólicos dos extratos de unha de gato (A) e barbatimão (B).

APÊNDICE B

ALVES, U.A. et. al. Desenvolvimento e estado nutricional da beterraba em função da omissão de nutrientes. *Horticultura Brasileira*, v. 26, n. 2, p. 292-295, 2008. CARUSO, V. R. Mistura para o preparo de bolo sem glúten. São Caetano do Sul, 2012;

CONTADO, E.W.N. et. al. Composição centesimal da mucilagem do inhame (*Dioscorea spp.*) liofilizado comparado a de um melhorador comercial utilizado na panificação e avaliação sensorial de pães de forma. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 33, p.1813- 1818, 2009;

CLERICI, M. T. P.S; EL-DASH, A.A. Características tecnológicas de farinhas de arroz pré-gelatinizadas obtidas por extrusão termoplástica. *Ciênc. agrotec.* 2008, vol.32, n.5, pp.1543-1550. ISSN 1413-7054.

FAO, Food and Agriculture Organization: Food and agricultural commodities production, 2009;

LEONEL, M.; CEREDA M. P. Caracterização físico-química de algumas tuberosas amiláceas. *Ciências e Tecnologia de Alimentos*, Campinas -São Paulo, v. 22, n.1, p. 65-69, 2002;

MIAMOTO, J. B. M. Obtenção e caracterização de biscoito tipo cookie elaborado com farinha de inhame (*Colocasia esculenta* L.). 2008, 132p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais, Brasil;

RIBEIRO, E. P. & SERAVALLI, E. A. G. Química de Alimentos. Editora Edgard Blücher, São Paulo, 2007;

SANTOS, E. S.; MACÊDO, L. de S. Tendências e perspectivas da cultura do inhame (*Dioscorea sp.*) no Nordeste do Brasil. In: II SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE AS CULTURAS DO INHAME E DO TARO, 2, 2002. João Pessoa. Anais...João Pessoa, PB: EMEPA-PB, 2002. p. 21-31;

SILVA, P.F. et. al. Obtenção e análise sensorial de biscoito elaborado com resíduos de frutas e hortaliças. *Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável*, v. 1, n. 1, p. 1, 2011;

ZANATTA, C.L. et. al. Avaliação físico-química e microbiológica de farinhas obtidas a partir de vegetais não conformes à comercialização. *Alimentos e Nutrição*. v. 21, n. 3, p. 459-468, 2010.

DESENVOLVIMENTO DE BIOADITIVO DE *Uncaria tomentosa* PARA ESTABILIZAÇÃO DE MICROPARTÍCULAS DE ÓLEO DE LINHAÇA *Linum usitatissimum* L.

Ísis Meireles Mafaldo¹; Malanna Kauanne Gomes de Nascimento¹; Cristiani Viegas Brandão Grisi¹; Angela Maria Tribuzy de Magalhães Cordeiro²; Ana Luiza Mattos Braga²

¹Estudante do Curso de graduação em Tecnologia de Alimentos - CTDR – UFPB; E-mail: isismmafaldo@gmail.com.

²Estudante do curso de mestrado em Ciência de Tecnologia de Alimentos – PPGCTA – UFPB; E-mail: malanna.kauanne@gmail.com

³Estudante do curso de doutorado em Engenharia Química – CCT – UFCG. E-mail: crisgrisi@yahoo.com.br

²Docente/pesquisador do Depto Tecnologia de Alimentos – CTDR – UFPB. E-mail: atribuzycordeiro@gmail.com

¹Docente/pesquisador do Depto Tecnologia de Alimentos – CTDR – UFPB. E-mail: anabraga.ufpb@gmail.com

Resumo: Objetivou-se desenvolver um extrato antioxidante de unha-de-gato (*Uncaria tomentosa*) para estabilizar micropartículas de óleo de linhaça marrom (*Linum usitatissimum* L.) produzidas pela tecnologia de gelificação iônica. O teor de fenólicos totais (TFT- Método de Folin-Ciocalteu) e a capacidade antioxidante (AAT- DPPH) do extrato de unha-de-gato foram investigados. A estabilidade oxidativa do óleo puro e das micropartículas secas foram analisadas por Randimat. As micropartículas contendo extrato de unha-de-gato a 2000 ppm apresentaram uma estabilidade 70% maior do que as partículas produzidas com concentração de 1000 ppm de antioxidante. Pode-se concluir que o extrato de unha-de-gato deve ser utilizado na fase aquosa da emulsão durante o processo de microencapsulação com a função antioxidante protegendo o óleo.

Palavras-chave: Bioativo antioxidante; Gelificação iônica; Linhaça marrom; Microcápsula; Unha-de-gato

INTRODUÇÃO

A linhaça marrom (*Linum usitatissimum* L.) é uma semente utilizada em diversas aplicações, onde a produção do óleo vem se destacando nos últimos anos, pela grande disponibilidade de ácidos graxos essenciais, com elevado teor de lipídios de 32 a 38%, sendo que destes 50 a 55% são do ácido graxo insaturado α -linolênico (18:3n-3), pertencente à família ω 3 (GÓMEZ, 2003).

Comumente utilizam-se antioxidantes de origem sintética para proteção deste tipo de óleo, entre eles estão incluídos o BHA (butil-hidroxil-anisol), BHT (butilhidroxil- tolueno) e terc-hidroxil-quinona (TBHQ), porém apresentam problemas de segurança e toxicidade. Sendo assim, as pesquisas têm-se voltado no sentido de encontrar produtos naturais com potencial ação antioxidante que possam substituí-los, ou serem usados em associação (BURDA; OLESZEK, 2011), como é o caso do caule (casca e entrecasca) da unha-de-gato.

A Unha-de-gato (*Uncaria tomentosa*) é uma planta indígena da floresta Amazônica (MARTINO et al., 2006), fonte de compostos bioativos com atividade antioxidante devido ao seu elevado teor de compostos fenólicos e pode conter uma grande variedade de moléculas capazes de sequestrar radicais livres, com aplicação medicinal e farmacológica (CAI et al., 2004; PAIVA et al., 2009).

A indústria de alimentos tem demonstrado grande interesse na fortificação de alimentos de consumo habitual com micronutrientes. Entretanto estes nutrientes apresentam grande propensão as reações químicas, que geram rancidez oxidativa, com consequentes odores desagradáveis e variações na cor do produto que diminuem a sua vida de prateleira. Sendo assim, há grandes dificuldades tecnológicas para a formulação de alimentos enriquecidos com óleos nutricionais. Diante do exposto, tecnologias de encapsulação tem sido uma alternativa de proteger destes compostos bioativos, contra a oxidação, e consequentes sabores desagradáveis, reações diversas e insolubilidade do composto em água.

A gelificação iônica é uma técnica de encapsulação que consiste em gotejar o material encapsulante e o material a ser encapsulado sobre uma solução salina. Dentre os agentes encapsulantes, o alginato de sódio é amplamente utilizado por ser um polissacarídeo que possui alta capacidade de formar filmes, géis e hidrogéis. Este polissacarídeo possui cadeias lineares hidrossolúveis e em contato com íons metálicos divalentes, como o cálcio, proporciona uma ligação entre cadeias lineares, onde é formado um gel insolúvel em forma de esferas (SILVA, I.P.; ANDRADE, C. J.; NEVES, E., 2012).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um extrato antioxidante de unha-de-gato (*Uncaria tomentosa*) para estabilizar micropartículas de óleo de linhaça marrom (*Linum usitatissimum* L.) produzidas pela tecnologia de gelificação iônica.

MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido nos laboratórios de Processamento de Alimentos do Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional (CTDR) e no laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

Material

As sementes de linhaça marrom (*Linum usitatissimum* L.) e os caules (casca e entrecasca) de unha-de-gato foram adquiridos no centro comercial da cidade de João Pessoa – PB. O alginato foi doado pela empresa funcional mikron (São Paulo, Brasil). Cloreto de cálcio e demais reagentes apresentavam grau de pureza analítico.

Elaboração do extrato vegetal e cálculo do rendimento

Os caules (casca e entrecasca) de unha-de-gato foram cortados e secos em estufa com circulação de ar forçada, a 40 °C por 24 horas, e em seguida triturados em um multiprocessador. Os solventes utilizados foram etanol e água na proporção 50:50 (v/v). O tempo de extração utilizado foi de 2 horas mantendo-se sob agitação constante a 180 rpm, à

40°C. Posteriormente, a solução foi filtrada, para remoção do material vegetal utilizando-se bomba a vácuo e o extrato resultante foi pesado e em seguida concentrado em rota-evaporador até os solventes evaporarem totalmente.

Teor de fenólicos totais (TFT)

O potencial antioxidante do extrato de unha-de-gato foi investigado através da determinação do teor de fenólicos totais, pelo método Folin-Ciocalteu (ROSSI; SINGLETON, 1963), com algumas modificações, em triplicata. O extrato foi suspenso em etanol a uma concentração de 5 mg/mL. A absorbância foi medida a 760 nm em espectrofotômetro Shimadzu, e a quantificação feita através de uma curva com padrão externo, obtida através de diluições de uma solução padrão de ácido gálico (de 1,0 a 20 mg/L). O resultado foi expresso em mg de ácido gálico (EAG)/g de extrato.

Avaliação da atividade antioxidante total (AAT)

A capacidade antioxidante do extrato foi investigada através da aplicação dos ensaios DPPH, de acordo com Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1993), com modificações, em duplicata. A investigação da atividade antioxidante do extrato hidroalcoólico foi realizada pelo método fotolorimétrico, *in vitro*, do radical livre estável 2,2- difenil-1-picril-hidrazila (DPPH- $\cdot$), utilizando como controle positivo o BHT. O extrato foi suspenso em etanol a uma concentração de 5 mg/mL. A leitura da absorbância de cada amostra foi realizada a 517nm em espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-vis 2550, utilizando cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico. A porcentagem de atividade antioxidante total (% AAT) foi calculada pela Equação 1:

$$\% \text{ AAT} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

Onde, A_0 é a absorbância do DPPH (controle) e A é a absorbância da amostra mais DPPH em etanol.

Extração do óleo de linhaça

Neste processo, as sementes de linhaça marrom foram prensadas mecanicamente através da prensa hidráulica (Ribeiro 30 toneladas). O óleo extraído foi depositado em vidros âmbar e armazenado sob refrigeração de 4°C, ao abrigo da luz, para posterior encapsulamento.

Microencapsulação por gelificação iônica

Para este processo de encapsulamento, foi preparada uma solução de 2% alginato de sódio e uma solução de 4% de cloreto de cálcio. Preparou-se duas emulsões contendo 200g da solução de alginato de sódio, óleo de linhaça (3% do total da emulsão), 0,1% de tween 80 e diferentes quantidades de extrato antioxidante (1000ppm e 2000ppm). A emulsão foi gotejada, usando uma seringa e agulha, sobre em um béquer contendo solução de cloreto de cálcio, sob chapa com agitação. Depois de formadas, as micropartículas foram mantidas por 30 min na solução de cloreto de cálcio, filtradas e secas em um secador de tambor, montado no laboratório de Processamento de Alimentos, em temperatura ambiente.

Determinação dos tamanhos de partículas

Para a avaliação dos tamanhos de partículas, trinta micropartículas úmidas e secas foram medidas por meio de um paquímetro digital, no qual foi possível calcular a média aritmética e desvio padrão do diâmetro maior das micropartículas.

As micropartículas foram dispostas em uma lâmina e analisadas com auxílio de um microscópio óptico, com as imagens capturadas com câmera convencional, para verificação do formato das partículas.

Teor de óleo superficial das micropartículas

O óleo superficial das microcápsulas foi determinado de acordo com (BAE; & LEE, 2008). Em tubos Falcon, contendo 2g de micropartículas, foram adicionados 15mL de hexano. A mistura foi homogeneizada em agitador tipo vortex por 2 minutos, e em seguida, centrifugada por 10 minutos a 3000rpm. O sobrenadante foi recolhido e as microcápsulas restante foram lavadas duas vezes com 15mL de hexano. O solvente foi evaporado a 60°C em estufa de ar circulante e o conteúdo lipídico determinado gravimetricamente.

Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa do óleo e das micropartículas com diferentes concentrações de extrato antioxidante foram analisadas através do método Rancimat segundo o método proposto pela AOCS (1993). Utilizou-se o equipamento de marca METROHM, modelo Rancimat 843, com análises em duplicata, nas seguintes condições: 2 g de óleo de linhaça, 2g de micropartículas secas com diferentes concentrações de extrato de unha-de-gato (1000ppm e 2000ppm), temperatura da análise em 110,99°C e fluxo de ar em 20 L/h. Uma curva de condutividade elétrica x tempo foi automaticamente plotada com o decorrer da reação e do teste, e o período de indução foi determinado em horas.

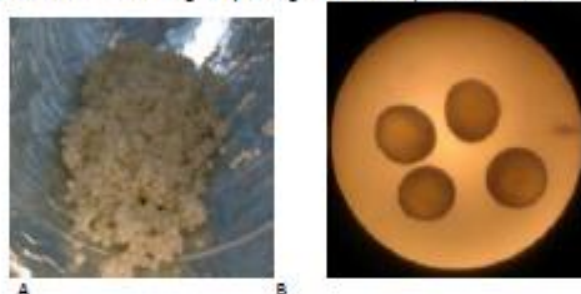
RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teor de fenólicos totais (TFT) do extrato hidroalcoólico de unha-de-gato foi de 151,3 mg de equivalente de ácido gálico (EAG), quando avaliado pelo método Folin-Ciocalteu. A atividade antioxidante (ATT) avaliada pelo método de sequestro de radicais livres DPPH, foi expressa em percentual de inibição do radical livre, apresentando resultado de 93,2%, resultados semelhantes foram encontrados por Cordeiro (2013), utilizando apenas etanol como solvente. Quando comparados com antioxidantes sintéticos, como BHT e Trolox, os mesmos apresentaram resultados equivalentes. Assim, pode-se dizer que o extrato de unha de gato do presente estudo apresentou bons resultados em termos de compostos fenólicos e atividade antioxidante total, podendo assim ser utilizado como aditivo natural com função antioxidante.

O óleo de linhaça marrom foi extraído por prensagem, sendo obtido um rendimento 22%. Uma emulsão deste óleo em água contendo alginato e extrato de unha de gato foi microencapsulada por gelificação iônica (Figura 1A), obtendo-se micropartículas úmidas com diâmetro médio de 1,91 mm e desvio padrão de 0,08 mm. As micropartículas também foram observadas em microscópio óptico a fim de verificar mais detalhadamente seu formato. A Figura 1B mostra quatro partículas, sendo três destas com formatos próximos do esférico e a outra mais oval. O formato ovalado foi devido ao alongamento da gota no momento de gelificação do banho sob agitação. Outro efeito que pode ser visualizado são desníveis na superfície da partícula devido ao choque entre gotas, uma vez que uma gota de emulsão cai sobre outra já formada.

A tecnologia de encapsulação por gelificação iônica apresentou alta eficiência para a encapsulação do óleo, visto que não obteve-se resultados significativos para o conteúdo de óleo superficial, ou seja, o óleo foi 100% encapsulado.

Figura 1 – Partículas de alginato de sódio contendo óleo de linhaça e aditivo antioxidante de unha-de-gato: A) micropartículas úmidas dentro do tambor de secagem B) micrografia das micropartículas úmidas.



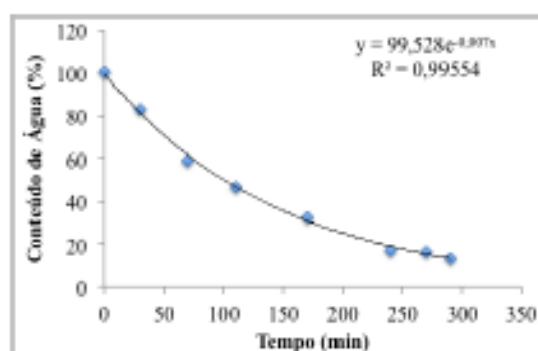
A Tabela 1 apresenta a composição das micropartículas úmidas e secas, bem como seus tamanhos. Após o processo de secagem o diâmetro das partículas reduziu cerca de 40% do seu tamanho original, passando de $1,91 \pm 0,08$ mm para $1,19 \pm 0,08$ mm.

Tabela 1 – Caracterização da micropartícula.

Tipo de micropartícula/Composição	Alginato (% p/p)	Óleo (% p/p)	Umidade (% p/p)	Tamanho de partícula (mm)
Úmida	2	5	93	$1,91 \pm 0,08$
Seca	24,9	62,1	13	$1,19 \pm 0,08$

O processo de secagem das micropartículas seguiu um decaimento exponencial (Figura 2), tendo a queda mais acentuada de perda de umidade ocorrido até 2h do início do processo. Após 5 h de secagem a temperatura ambiente obteve-se 86% de água evaporada, o que foi considerado como equilíbrio visto que entre 4 e 5 h não houve mudança de peso das micropartículas.

Figura 2 – Curva de Secagem das micropartículas.



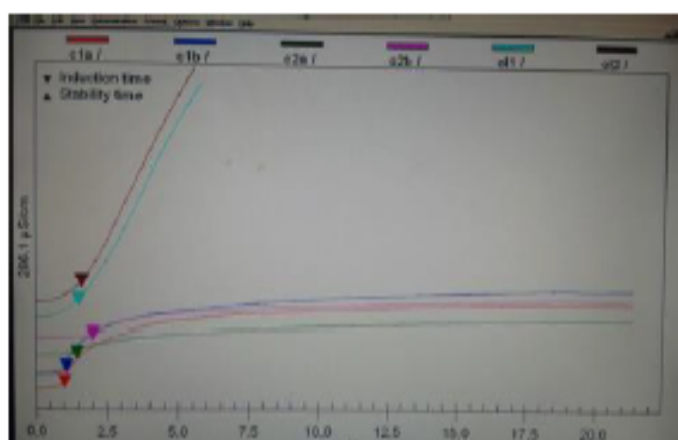
A eficácia da tecnologia de encapsulação está relacionada a qualidade oxidativa do óleo após o processo. Segundo Portela, Santos, Hernández-Terrones (2009) o equipamento Randimat traça uma estimativa da estabilidade oxidativa através de fluxo contínuo de gás sob da amostra de modo a forçar a oxidação da amostra e arrastar os produtos voláteis da reação de oxidação. Por se tratar de um método realizado a elevadas temperaturas pode-se comparar os resultados de amostras de composição similar, ou seja, de micropartículas com o mesmo material de parede. Através deste método foi determinada a estabilidade oxidativa do óleo de linhaça puro, para ter-se uma referência da qualidade do óleo extraído e das micropartículas contendo diferentes concentrações de extrato antioxidante (1000 ppm e 2000 ppm).

A estabilidade oxidativa está intimamente relacionada com o grau de insaturação do óleo. Observou-se, para o óleo de linhaça, um período de indução médio de $1,38 \pm 0,07$ h (Tabela 2 e Figura 3). Este valor foi ligeiramente inferior ao obtido por EPAMINONDAS (2013). As partículas com extrato antioxidante a 1000 ppm apresentaram período de indução médio de $1,05 \pm 0,06$ h enquanto que as partículas com extrato antioxidante de 2000ppm obtiveram o período de indução médio de $1,74 \pm 0,37$. As micropartículas com 5% de óleo de linhaça e extrato de unha-de-gato 2000 ppm apresentaram melhor resultado por ter maior estabilidade oxidativa, do que as micropartículas de 5% de óleo de linhaça e extrato de unha-de-gato 1000ppm. Pode-se perceber que o extrato de unha de gato pode ser utilizado durante o processo de microencapsulação com a função de proteger o óleo de oxidação que é acelerada durante a etapa de emulsificação do óleo.

Tabela 2 - Resultados das análises de estabilidade oxidativa. Os valores foram expressos como a média da duplicata $\pm$ o desvio padrão.

Amostra	Período de indução (h)
Óleo de linhaça puro	$1,38 \pm 0,07$
Micropartículas de óleo com 1000ppm extrato de unha-de-gato	$1,05 \pm 0,06$
Micropartículas de óleo com 2000ppm extrato de unha-de-gato	$1,74 \pm 0,37$

Figura 3 - Estabilidade oxidativa do óleo de linhaça in natura ou microencapsulado através do Randimat. Legenda: C1a e C1b (microcápsulas de óleo de linhaça contendo extrato de unha-de-gato 1000ppm), C2a e C2b (microcápsulas de óleo de linhaça contendo extrato de unha-de-gato 2000ppm), O1 e O2 (óleo de linhaça puro).



CONCLUSÕES

Micropartículas de óleo de linhaça contendo extrato antioxidante de unha-de-gato foram produzidas por gelificação iônica, que se mostrou ser um método simples, de fácil reprodução, barato e eficiente. As partículas foram secas em secador tipo tambor, a temperatura ambiente, sendo obtido 13 % de umidade final e concentração de óleo de 62,1%. As micropartículas contendo extrato de unha-de-gato a 2000 ppm apresentaram uma estabilidade 70% maior do que as partículas produzidas com concentração de 1000 ppm de antioxidante. Além disso, o óleo contido nesta micropartícula com maior conteúdo de antioxidante apresentou estabilidade equivalente ao óleo puro recém-extraído. Assim, pode-se concluir que o extrato de unha-de-gato na concentração de 2000 ppm foi efetivo em proteger o óleo de oxidação durante o todo processo de encapsulação, ou seja emulsificação, extrusão com gelificação e secagem.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as bolsas de iniciação científica (PIBITI-CNPq) concedido à Isis Meireles Mafaldo e à bolsa de mestrado (CAPES) concedida à Malaina Kauanne Gomes de Nascimento.

REFERÊNCIAS

- AOCS (AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY). *Official Methods and Recommended Practices of the AOCS*. 4ed. Champaign, Illinois: AOCS, 1993. 1200p.
- BAE, E. K., & LEE, S. J. (2008). Microencapsulation of avocado oil by spray drying using whey protein and maltodextrin. *Journal of Microencapsulation*, 25(8), 549–560.
- BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT - Food Science and Technology*, v. 28, n.1, p.25-30, 1995.
- BURDA, S.; OLESZEK, W. Antioxidant and antiradical activities of flavonoids. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v.49, p.2774, 2011.
- CAI, Y.; LUO, Q.; SUN, M.; CORKE, H. Antioxidant activity and phenolic compounds of 112 traditional Chinese medicinal plants associated with anticancer. *Life Sciences*, v. 74, p. 2157 – 2184, 2004.
- CORDEIRO, A. M. T. M. Desenvolvimento de bioativos antioxidantes para otimização da estabilidade oxidativa de óleos comestíveis. 2013. 131 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2013.
- EPAMINONDAS, P. S. Avaliação do potencial antioxidante de extratos vegetais, isolados ou associados sinergicamente a antioxidantes sintéticos, aplicados ao óleo de linhaça. 2013. 158 f. Tese (Doutorado em Química e Bioquímica de Alimentos) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.
- GÓMEZ, M. E. D. B. Modulação da composição de ácidos graxos poliinsaturados ômega 3 de ovos e tecidos de galinhas poedeiras, através da dieta. I. Estabilidade oxidativa. São Paulo, 2003. 149 p. Tese - (Doutorado em Ciência dos Alimentos), Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo - USP.
- MARTINO, L. et al. Proapoptotic effect of *Uncaria tomentosa* extracts. *J Ethnopharmacol* 107: 91-94, 2006.
- PORTELA, F. M.; SANTOS, D. Q.; HERNÁNDEZ-TERRONES, M. G. Estudo da estabilidade oxidativa de óleos vegetais para a produção de Biodiesel. CBQ, Porto Alegre, RS, 2009.
- ROSSI, J. A. J.; SINGLETON, V. L. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, v.16, p.144-158, 1963.
- SILVA, I.P.; ANDRADE, C. J.; NEVES, E. Encapsulamento de óleo de buriti para produção de alimentos funcionais. *Revista Cítico*, Vol. 2, No. 3, Julho-Setembro de 2012.

ANEXO A – Certificado I Encontro Nacional da Agroindústria



CERTIFICADO

I Encontro Nacional de Agroindústria

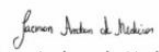
UFPB - Bananeiras - Paraíba - Brasil

7 a 11 Dezembro 2015

Certificamos que o trabalho **AVALIAÇÃO DO RENDIMENTO DE EXTRAÇÃO E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO BARBATIMÃO (*Stryphnodendron barbatimam* Mart.), JUCÁ (*Caesalpinia ferrea* Mart. Ex Tul.), HIBISCO (*Hibiscus Sabdariffa*) E URTIGA BRANCA (*Lamium album* L.)**, de autoria de **CRISTIANI VIEGAS BRANDÃO GRISI; MALANNA K.G NASCIMENTO; ANGELA MARIA T.M. CORDEIRO; GILMAR TRINDADE ARAUJO**, foi apresentado, na forma **PÔSTER**, no I Encontro Nacional da Agroindústria- ENAG, realizado em Bananeiras/PB, de 07 a 11 de dezembro de 2015, promovido pelo Centro Acadêmico Bacharelado em Agroindústria- CABA.


Anderson Ferreira Vilela
Presidente da Comissão Científica


Solange de Sousa
Presidente do Evento


Jackson Andson de Medeiros
Presidente do Centro Acadêmico
Bacharelado em Agroindústria

Realização:



ANEXO B - Certificado II Encontro Nacional da Agroindústria



ANEXO C – Resumo III Encontro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional

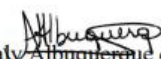


CERTIFICADO

A Comissão Científica do III ETDR certifica que o trabalho intitulado **ANÁLISE DO TEOR DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE TOMILHO (*Thymus vulgaris*), CHÁ-PRETO (*Camellia sinensis*) E UNHA DE GATO (*Uncaria tomentosa*)** de autoria **Nascimento, Malanna, K.G.; Grisi, Cristiani, V.B; Araújo, Gilmar, T.; Cordeiro, Angela, M.T.M.** foi apresentado em forma de pôster no III Encontro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional e I Simpósio de Ciência e Tecnologia, realizado na Universidade Federal da Paraíba, no período de 21 a 23 de outubro de 2015.

João Pessoa, 23 de outubro de 2015.


Dr. José Marcelino Oliveira Cavaleiro
Diretor do Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional


Dra. Nataly Albuquerque dos Santos
Presidente da Comissão Científica do III ETDR I SCT

ANEXO D – Comprovante de submissão do artigo para Revista Alimentação Humana

Submissão de artigo





malanna kauanne <malanna.kauanne@gmail.com>

para ah.spcna

08:45 (Há 9 minutos)



Prezados Editor,

Encaminho o artigo científico intitulado "

Efeito de bioaditivos antioxidantes sobre a estabilidade oxidativa de óleo de linhaça (*Linum usitatissimum* L.) fluido ou encapsulado" em anexo para ser apreciado pela

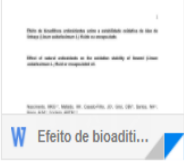
vossa conceituada Revista.

Atenciosamente,

Malanna Kauanne
Tecnóloga de Alimentos
Universidade Federal da Paraíba - UFPB
Mestranda em Ciência e Tecnologia de Alimentos
Universidade Federal da Paraíba - UFPB
Tel.: (83) 9646-9850 (Tim)
(83) 8600-5427 (Oi)
Skype: malanna.kauanne

2 anexos





W

Efeito de bioaditi...



W

Termo de original...