

UFRRJ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

TESE

OBTENÇÃO DE GOMA TARA MODIFICADA E SUA APLICAÇÃO
EM COACERVAÇÃO COMPLEXA PARA CARREAMENTO DE
CURCUMINA EM PRODUTOS ALIMENTÍCIOS

BARBARA DA SILVA SOARES

2023



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO

INSTITUTO DE TECNOLOGIA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

**OBTENÇÃO DE GOMA TARA MODIFICADA E SUA APLICAÇÃO
EM COACERVAÇÃO COMPLEXA PARA CARREAMENTO DE
CURCUMINA EM PRODUTOS ALIMENTÍCIOS**

BARBARA DA SILVA SOARES

Sob a Orientação do Professor
Dr. Edwin Elard Garcia Rojas

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutora em Ciência e Tecnologia de Alimentos**, no Curso de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, área de concentração em Ciência de alimentos.

Seropédica
Maio de 2023

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S676o SOARES, BARBARA DA SILVA , 1990-
Obtenção de Goma Tara modificada e sua aplicação em
coacervação complexa para carreamento de curcumina em
produtos alimentícios / BARBARA DA SILVA SOARES. -
Vassouras, 2023.
182 f.

Orientador: Edwin Elard Garcia Rojas.
Tese(Doutorado). -- Universidade Federal Rural do Rio
de Janeiro, Programa de Pós graduação em ciência e
Tecnologia de alimentos, 2023.

1. Coacervação complexa. 2. Microencapsulação de
curcumina. 3. Uso de ultrassom para modificação da
goma tara. 4. carboximetilação da goma tara. 5. Filme
comestível e fortificação de alimento. I. Rojas, Edwin
Elard Garcia, 1972-, orient. II Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro. Programa de Pós graduação em
ciência e Tecnologia de alimentos III. Título.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS



TERMO N° 493/2023 - PPGCTA (12.28.01.00.00.00.41)

N° do Protocolo: 23083.028790/2023-15

Seropédica-RJ, 08 de maio de 2023.

BARBARA DA SILVA SOARES

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutora em Ciência e Tecnologia de Alimentos**, no Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, área de Concentração em Ciência de Alimentos.

TESE APROVADA EM 04/05/2023

EDWIN ELARD GARCIA ROJAS, (Dr) UFF (orientador)
MARIA IVONE MARTINS JACINTHO BARBOSA, (Dra) UFRRJ
WILMER EDGARD LUERA PEÑA, (Dr) UFV
LÍVIA PINTO HECKERT BASTOS, (Dra) UNIFOA
SÍLVIO JOSÉ SABINO, (Dr) UFF

Documento não acessível publicamente

(Assinado digitalmente em 11/05/2023 15:30)
MARIA IVONE MARTINS JACINTHO BARBOSA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DTA (12.28.01.00.00.00.46)
Matrícula: ###243##

(Assinado digitalmente em 09/05/2023 10:34)
LÍVIA PINTO HECKERT BASTOS
ASSINANTE EXTERNO
CPF: ###.###.067-##

(Assinado digitalmente em 09/05/2023 12:16)
WILMER EDGARD LUERA PENA
ASSINANTE EXTERNO
Passaporte: ###1579##

(Assinado digitalmente em 08/05/2023 14:44)
EDWIN ELARD GARCIA ROJAS
ASSINANTE EXTERNO
CPF: ###.###.996-##

(Assinado digitalmente em 09/05/2023 22:57)
SÍLVIO JOSÉ SABINO
ASSINANTE EXTERNO
CPF: ###.###.837-##

Visualize o documento original em <https://sipac.ufrrj.br/public/documentos/index.jsp> informando seu número: 493, ano: 2023, tipo: TERMO, data de emissão: 08/05/2023 e o código de verificação: a8417b1e10

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese aos meus pais, Neusi e Antônio (*in memoriam*),
minha amada filha Lorena, aos meus irmãos Lilia e Tiago,
as minhas sobrinhas Ana Carolina, Yasmin e Yris
e ao meu esposo Fábio.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente eu Agradeço à Deus, por me dá saúde e me guiar em todos os momentos dessa jornada.

À minha família em especial a minha filha Lorena, meus irmãos Lilia e Tiago, as minhas sobrinhas Ana carolina, Yasmin e Yris, meu esposo Fábio por todo apoio desde o início e por ter me inspirado a começar na área de docência, minha sogra pelas inúmeras vezes que cuidou da minha filha para que eu pudesse percorrer 100 km (Ida e volta) para desenvolver meu projeto, só tenho a agradecer pelo apoio incondicional e carinho.

Ao meu orientador e professor Edwin, por me auxiliar durante todo esse tempo, com muita paciência e gentileza. E por ter me ensinado tanto, como exemplo de mestre, orientador e pessoa.

Aos amigos do PPGCTA que foram inúmeras pessoas que conheci nessa jornada Ruralina, e que se tornaram grandes amigos, em especial Lívia, Vanessa, Thayrine, Amanda e Thaís. Aos amigos do LETA-UFF como o Augusto que com sua disciplina e dedicação, me inspirou muitas vezes, ao Ahmad, Monique, Bruno, Clyselen, Jéssica e recentemente a Marina, que de alguma forma contribuíram para esse trabalho pudesse ser concluído, obrigado pela amizade, carinho e companheirismo nessa jornada intensa que foi a pós graduação.

À UFRRJ em especial ao PPGCTA pela oportunidade e o aprendizado.

RESUMO GERAL

Soares, Barbara da Silva. **OBTENÇÃO DE GOMA TARA MODIFICADA E SUA APLICAÇÃO EM COACERVAÇÃO COMPLEXA PARA CARREAMENTO DE CURCUMINA EM PRODUTOS ALIMENTÍCIOS.** 2023. - p. Tese de Doutorado (Doutor em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Instituto de Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2023.

A gom tara (GT) é uma galatomanana neutra com alto peso molecular, alta viscosidade e baixa solubilidade, o que limita o seu emprego em diferentes aplicações industriais. O objetivo desta tese é estudar a obtenção da goma tara por meio da síntese de carboximetilação e tratamento ultrassônico para microencapsulação de curcumina por coacervação complexa utilizando diferentes proteínas e empregar as microcápsulas em filmes comestíveis e pão de trigo. Inicialmente, a GT foi modificada por carboximetilação e posteriormente empregadas como material de parede para encapsular curcumina por coacervação complexa, seguido de aplicação em filmes comestíveis e pão. A formação dos complexos coacervados entre lactoferrina (LF) e goma tara carboximetil (GTCM) foi realizado por diagrama de fases, potencial zeta e calorimetria de titulação isotérmica. As microcápsulas foram utilizadas para a fabricação de filmes comestíveis à base de gelatina. Os resultados mostraram que LF e GTCM podem formar complexos em pH 4,5 por atração eletrostática com alta afinidade e ótima eficiência de encapsulamento da curcumina (74,78%). As microcápsulas protegeram a curcumina durante as fases oral e gástrica com liberação média na fase intestinal de 81,81%. Após a digestão gastrointestinal, a bioacessibilidade da curcumina encapsulada foi de aproximadamente 67%. Microcápsulas de curcumina foram adicionadas a filmes de gelatina comestível, o que resultou em redução da transmissão de luz e presença de atividade antioxidante (FRAP e DPPH•+). Os filmes contendo microcápsulas tiveram suas propriedades mecânicas preservadas. As microcápsulas formadas pelos complexos coacervados entre lisozima (LSZ) e GTCM obtiveram ótima eficiência de encapsulamento da curcumina (74,86%). As microcápsulas protegeram a curcumina durante a fase oral e gástrica com uma média de liberação na fase intestinal de 77 a 94%. Após a digestão gastrointestinal, a bioacessibilidade da curcumina encapsulada foi de aproximadamente 47%. O pão contendo curcumina encapsulada apresentaram atividade antioxidante (FRAP e DPPH•+), com uma preservação da curcumina após cocção de 95% e bioacessibilidade de 31%. Portanto, microcápsulas contendo curcumina formadas por coacervação complexa de lisozima e goma tara carboximetilada podem ser empregadas para fortificar e enriquecer produtos de panificação como pão. Por fim, GT foi modificado com ultrassom de alta intensidade (HIUS). Os efeitos do HIUS na GT contribuiu para o aumento solubilidade, conseqüentemente redução dos tamanhos de partículas e massa molecular. Portanto, os resultados obtidos no presente trabalho possibilita novas perspectivas do uso da GT modificada como material de parede para microencapsulação de curcumina por coacervação complexa e com aplicação dessas microcápsulas na fortificação de alimentos, como pão e na produção de embalagens comestíveis e biodegradáveis.

Palavras-chave: coacervação complexa; microencapsulação; polifenóis; fortificação de alimento; filme comestível.

ABSTRACT GERAL

Soares, Barbara da Silva. **OBTAINING MODIFIED TARA GUM AND ITS APPLICATION IN COMPLEX COACERVATION FOR LOADING CURCUMIN INTO FOOD PRODUCTS.** 2023. -p. Doctoral Thesis (Doctor in Food Science and Technology). Institute of Food Technology. Federal Rural University of Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2023.

Tara gum (TG) is a neutral galatomannan with a high molecular weight, high viscosity and low solubility, which limits its use in different industrial applications. The objective of this thesis is to study the obtainment of tara gum through the synthesis of carboxymethylation and ultrasonic treatment for microencapsulation of curcumin by complex coacervation using different proteins and to use the microcapsules in edible films and wheat bread. Initially, TG was modified by carboxymethylation and later used as a wall material to encapsulate curcumin by complex coacervation, followed by application in edible films and bread. The formation of coacervate complexes between lactoferrin (LF) and carboxymethyl tara gum (CMTG) was performed by phase diagram, zeta potential and isothermal titration calorimetry. The microcapsules were used to manufacture gelatin-based edible films. The results showed that LF and CMTG can form complexes at pH 4.5 by electrostatic attraction with high affinity and excellent curcumin encapsulation efficiency (74.78%). The microcapsules protected curcumin during the oral and gastric phases with an average release of 81.81% in the intestinal phase. After gastrointestinal digestion, the bioaccessibility of encapsulated betanin was approximately 67%. Curcumin microcapsules were added to edible gelatin films, which resulted in reduced light transmission and presence of antioxidant activity (FRAP and DPPH•+). The films containing microcapsules had their mechanical properties preserved. The microcapsules formed by the coacervate complexes between lysozyme (LSZ) and CMTG obtained excellent curcumin encapsulation efficiency (74.86%). The microcapsules protected curcumin during the oral and gastric phase with an average release in the intestinal phase of 77 to 94%. After gastrointestinal digestion, the bioaccessibility of encapsulated curcumin was approximately 47%. Bread containing encapsulated curcumin showed antioxidant activity (FRAP and DPPH), with curcumin preservation after cooking of 95% and bioaccessibility of 31%. Therefore, curcumin-containing microcapsules formed by complex coacervation of lysozyme and carboxymethylated tara gum can be employed to fortify and enrich bakery products such as bread. Finally, the tara gum (TG) was modified with high intensity ultrasound (HIUS). The effects of HIUS on TG contribute to increased solubility, consequently reducing particle sizes and molecular weight. Therefore, the results obtained in the present work provide new perspectives for the use of modified TG as a wall material for microencapsulation of curcumin by complex coacervation and with the application of these microcapsules in the fortification of foods, such as bread and in the production of edible and biodegradable packaging.

Keywords: complex coacervation; microencapsulation; polyphenols; food fortification; edible film.

CAPÍTULO I. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1 Modificação química e física de Galactomananos

Os galactomananos são polissacarídeos neutros, o que significa que eles não carregam resíduos de ácido urônico (ácido carboxílico) ou outros grupos carregados (CERQUEIRA et al., 2011; PRAJAPATI et al., 2013). Essa neutralidade característica dos galactomananos limita a utilização desses polissacarídeos como material de parede para microencapsulação por coacervação complexa, na qual necessita de cargas positivas ou negativas para realização da complexação. Pensando nisso, com o aumento do interesse na funcionalização química de polissacarídeos, principalmente aqueles não derivados de animais, vários tipos de modificações de polissacarídeos como: carboxilação, sulfatação, eterificação e emprego de ultrassom com distintos interesses têm sido propostos, criando derivados com propriedades adaptadas às aplicações desejadas (MIZRAHY; PEER, 2012).

No estudo de BRAZ et al., (2018) a Goma de alfarroba foi submetida a modificação química, com o objetivo de obter derivados carregados destinados ao desenvolvimento de transportadores nanoparticulados por complexação de polieletrólitos. Foram preparados dois derivados aniônicos (sulfato e carboxilato) combinados com o quitosana (CS) e um derivado catiônico combinado com goma alfarroba sulfatada para produzir nanopartículas poliméricas. ZHANG et al., (2018) preparou derivados de goma de Feno-Grego (FG) sulfatada por ácido clorossulfúrico/piridina e estudou a estrutura química do FG e seus derivados sulfatados. No estudo de SANTOS et al., 2019 a goma tara carboximetilada foi sintetizada a partir da reação entre a goma tara (GT) e o ácido monocloroacético (AMC) na presença de hidróxido de sódio (NaOH). O estudo otimizou à relação AMC/NaOH, tempo de reação e temperatura em resposta do grau de substituição (GS).

Além de modificação química a modificação por meio físico como uso do ultrassom, tem sido empregado com diferentes objetivos, sendo a principal a despolimerização e geração de produtos com baixo peso molecular e melhor solubilidade em água (ZOU et al., 2018; TECSON, ABAD, EBAJO, CAMACHO 2021). A modificação pelo uso do ultrassom de diferentes biopolímeros permite uma aplicação mais ampla nas indústrias farmacêutica, cosmética e alimentícia. Recentes estudos empregaram ultrassom, para melhorar a funcionalidade e alterar as estruturas das

proteínas (STEFANOVIĆ et al., 2017), como na extração assistida por ultrassom de novos galactomananos e polissacarídeos (NIKNAM, MOUSAVI, KIANI, 2020), e na modificação de vários galactomananos e polissacarídeos, incluindo pectina (ZHENG, ZENG, KAN, ZHANG, 2018; CHEN et al., 2021), alginato de sódio (DODERO, VICINI, CASTELLANO, 2020), glucomannan konjac (LI et al., 2017) e goma tara recentemente estudados em nosso laboratório (SANTOS, ISABEL, GARCIA-ROJAS, 2022).

2 Aplicação de galactomananos modificados

Os biopolímeros são importantes na formulação de produtos industriais, devida às suas propriedades funcionais, incluindo solubilidade em água, capacidade de retenção de água/óleo, inchaço, porosidade, formação de espuma, emulsificação, densidade aparente, viscosidade e propriedades de gelificação (WANG, MAJZOBI, FARAHNAKY, 2020). No entanto, as propriedades importantes de biopolímeros como os galactomananos dependem basicamente da introdução de cargas positivas e negativas, uma vez que os galactomananos são naturalmente neutros, do seu peso molecular em função da viscosidade intrínseca (PRAJAPAT, GOGATE, 2015) e solubilidade em água (RAOUFI, KADKHODAEI, FANG, PHILLIPS, 2020). De forma eficiente, diferentes biopolímeros como TG modificada por carboximetilação foi empregada como material de parede para encapsulamento de compostos bioativos hidrofóbicos como vitamina D3 (SANTOS, DE CARVALHO, GARCIA-ROJAS, 2021), amido do amaranto carboximetil foi empregado para encapsulamento do beta-caroteno (β -C), goma guar carboximetil foi empregada para encapsulação de óleo de cravo e sulfametoxazol (THIMMA, TAMMISHETTI, 2003) e Carboximetilcelulose empregado para encapsulamento o ácido linoléico conjugado (CLA) (DUHORANIMANA, MUKESHIMANA, HABINSHUTI, KARANGWA, XU, ZHANG, 2018). As modificações de biopolímeros empregando método físico, por meio do ultrassom de alta intensidade (UAI), apresentaram destaque em aplicações projetadas para ter baixa viscosidade como bebidas (WANG, MAJZOBI, FARAHNAKY, 2020). Conforme JONES, McCLEMENTS (2010) a maior solubilidade em biopolímeros, contribui para o aumento da viscosidade e a consistência das soluções. Uma vantagem considerando o aumento da solubilidade em polissacarídeos tratados com ultrassom. No geral, os artigos buscam melhorar as propriedades funcionais e expandir a aplicação de

polímeros modificados em produtos alimentícios e farmacêuticos (RAOUFI, KADKHODAEI, FANG, PHILLIPS, 2019). E para isso as mudanças nos parâmetros moleculares, solubilidade e estrutura das gomas foram avaliados.

3 Microencapsulação

3.1 Processos tecnológicos de microencapsulação

A microencapsulação é definida como processo de aprisionamento de qualquer ingrediente ativo, podendo ser sólidos, líquidos ou materiais gasosos que normalmente é referido como núcleo (material encapsulado) que preenche a fase interna da microcápsula, além disso, esse ingrediente pode ser liberado em taxas controladas sob condições específicas (DESAI, JIN PARK, 2005; BAKRY et al., 2016). O material à volta do núcleo é chamado de cápsula, encapsulante, material de parede, de membrana, transportador, casca, ou matriz de encapsulamento (GIBBS et al., 1999). A Figura 1 ilustra as diferentes estruturas do sistema de microencapsulação e apresenta como o material do núcleo é distribuído na matriz do polímero.

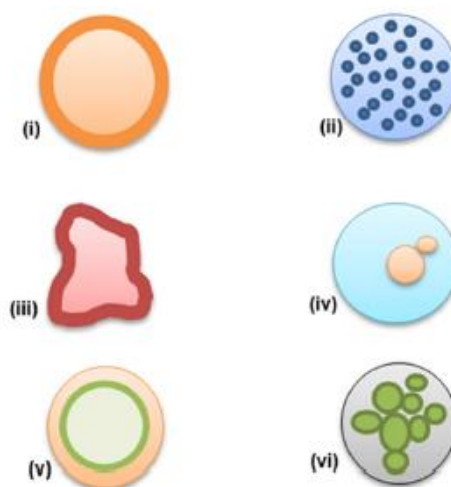


Figura 1. Modelos de microcápsulas. i) microcápsula simples (ii) matriz (microesferas), (iii) microcápsula simples irregular, (iv) vários núcleos, (v) microcápsula de parede múltipla e (vi) Agrupamento de microcápsulas (BAKRY et al., 2016).

A gama de aplicações para micro e nanoencapsulação na indústria alimentar tem vindo a aumentando por causa de diversas vantagens que estas tecnologias pode conferir

ao material encapsulado. Estes incluem o aumento da estabilidade do material encapsulado, protegendo-os de uma variedade de fatores ambientais, enzimáticos e alterações químicas, fornecendo tamponamento contra pH extremo, temperatura e variações de força, bem como mascarando odores ou gostos indesejáveis (YURDUGUL, MOZAFARI, 2004; MOZAFARI et al., 2008). Na indústria de alimentos para encapsular ingredientes ativos projetados para melhorar a qualidade e a segurança dos alimentos, como sabores, cores, antioxidantes, enzimas e antimicrobianos. Além disso, a microencapsulação poderá ser usada para converter um ingrediente alimentar líquido em um sólido aumentando sua aplicabilidade tecnológica (SOBEL, VERSIC, GAONKAR, 2014; KAUSHIK et al., 2014).

O encapsulamento é importante para melhorar a entrega de compostos ativos em produtos alimentares. Diferentes componentes naturais dos alimentos, como enzimas, carotenóides, vitaminas, polifenóis e óleos essenciais voláteis, são presos nas micropartículas de biopolímeros e nanopartículas para manter suas principais características inalteradas (EGHBAL, CHOUDHARY, 2018). Recentes estudos encapsularam variados compostos fenólicos por diferentes técnicas, apresentando uma ótima eficiência, como apresentado na Tabela 1.

Existem diferentes processos utilizados para microencapsular um material ativo, classificados com base na formação das microesferas ou microcápsulas. Estas micropartículas são utilizadas como sistemas de entrega para aplicação nas indústrias de alimentos e bebidas (McCLEMENTS, 2014).

As microcápsulas são classificadas tradicionalmente por meio de diferentes métodos de fabricação sendo estes físicos, químicos e físico-químicos. Os processos físicos são aqueles empregados por meio de dispositivos mecânicos (*spray-drying*, *spray chilling*; extrusão; co-cristalização e liofilização) e esses dispositivos são capazes de produzir pequenas partículas com diferentes propriedades, como composição, tamanho, forma, estado físico e propriedades interfaciais (McCLEMENTS, 2014). Os Processos químicos (coacervação simples ou complexa, lipossomas e separação em fase orgânica) podem ser combinados com métodos físicos como, por exemplo, coacervação complexa ou simples seguida de liofilização, a fim de facilitar sua formação inicial ou modificar as estruturas formadas.

Tabela 1 . Estudos encontrados na literatura que microencapsularam compostos fenólicos por diferentes métodos e material de parede.

Bioativo encapsulado	Método	Material de parede	EE%	Caracterização das microcapsulas	Referencias
Polifenóis e β-caroteno de dente-de-leão (<i>Taraxacum officinale</i> L.)	Emulsão e gelificação iônica	Alginato e pectina	77,35%	FTIR , DSC, Medição de cores, capacidade antioxidante, perfil de liberação	BELŠČAK-CVITANOVIĆ et al., 2016
Polifenóis de uva	Spray-drying	maltodextrina e goma arábica	59,52 e 52,77%	Atividade antioxidante, HPLC e MEV	TOLUN, ALTINTAS & ARTIK, 2016
Polifenóis do chá derivado (<i>Camellia sinensis</i> L.)	Spray-drying	Hidroxipropilmetilcelulos e	70,98%	Simulação gástrica e intestinal, atividade antioxidante, estabilidade de estocagem.	WANG et al., 2016
Cascas de cacau (<i>Theobroma cacao</i> L.)	Spray-drying	Maltodextrina e goma arábica	-	Total de polifenóis, atividade antioxidante	PAPILLO et al., 2018
Ácido gálico	Spray-drying	Proteína de soro de leite e polissacarídeo péctico extraído de <i>Ulmus davidiana</i>	78 a 82%	Estabilidade de estocagem, simulação Digestão gastrointestinal	CHOI & CHANG, 2018.

<i>Cichorium intybus</i> L.(chicória vermelha) e <i>Brassica oleracea</i> L. (repolho roxo)	Spray-drying	Amido modificado	79% (repolho roxo) e 88% (chicória vermelha).	Estabilidade térmica e capacidade antioxidante	ZANONI et al., 2019
Extrato de antocianinas da casca de cerejas	Coacervação complexa	Proteína de soro de leite - Goma arábica	70,30%	MEV, Tamanho de partícula, Digestibilidade <i>in vitro</i>	OANCEA et al., 2018
Antocianina do extrato de bérberis (<i>Berberis vulgaris</i>)	Spray-drying	Goma arábica e maltodextrina, maltodextrina e gelatina e maltodextrina	-	Estabilidade de estocagem	MAHDAVI et al., 2016
Antocianinas da framboesa negra	Emulsão dupla e coacervação complexa	Gelatina e goma arábica	23 a 41%	Morfologia, tamanho de partícula, umidade, solubilidade, higroscopicidade, potencial zeta, FTIR,HPLC, DSC, Difração de raios X.	SHADDEL et al., 2017
Antocianinas do extrato de cereja	Liofilização	β -lactoglobulina, transglutaminase	54 a 64%	Estudo colorimétrico, FTIR, Microscopia de varredura a laser confocal, digestibilidade <i>in vitro</i>	OANCEA et al., 2017

FTIR: Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier; DSC: Calorimetria diferencial de varredura; MEV: microscopia eletrônica de varredura; EE: eficiência de encapsulação; HPLC: Cromatografia líquida de alta eficiência.

Outro exemplo, mistura de surfactante (óleo e água) para formar microemulsões de lipossomos ou nanoemulsões através de agitadores ou homogeneizadores, reduzindo seu tamanho de partícula por força mecânica (McCLEMENTS, 2014). Além disso, o método de fabricação também se baseia em métodos físico-químicos, como emulsificação, inclusão molecular e polimerização interfacial. As técnicas mais utilizadas são atomização, extrusão, liofilização, leiteo fluidizado, aprisionamento de lipossomas, coacervação complexa e encapsulação pela formação de emulsões (REBELLO, 2009).

Além desses métodos comumente utilizados para classificar diferentes técnicas de encapsulação, outros métodos a partir de ingredientes de qualidade alimentar podem ser utilizados para classificar de acordo com os principais componentes utilizados em sua fabricação como sistemas à base de surfactante que utilizam diferentes moléculas tensoativas (SOLOMONOV et al., 2019), à base de emulsão (LU, KELLY, MIAO, 2016), à base de biopolímero ou híbridos (WANG, McCLEMENTS, 2019).

A seleção de um método apropriado de fabricação de partículas é um dos fatores mais importantes que determinam o desempenho funcional de um sistema de entrega coloidal (McCLEMENT, 2014). A escolha do método depende da aplicação, do tipo de material, do mecanismo de liberação desejado, do tamanho da partícula (micro ou nano), das propriedades físicas e químicas do núcleo e da parede, da escala de produção e do custo (MUNIN, EDWARDS-LEVY, 2011; ALVIM et al., 2016; MACHADO, PELEGATI, OLIVEIRA, 2016).

3.1.1 Processo de Coacervação Complexa

O emprego da coacervação complexa assegura vantagens relevantes como, por exemplo, alta proteção aos ingredientes funcionais termo lábeis (sensíveis a altas temperaturas), visto que o processo oferece condições suaves de preparo, reduzida perda dos compostos microencapsulados, integridade elevada do material de parede formado, variedade de biopolímeros como possíveis materiais de parede, ótima encapsulação e uma ideal liberação controlada dos compostos bioativos e funcionais (GOUIN, 2004; JIN et al, 2007; BEINDORFF, ZUIDAM, 2010; KRALOVEC et al, 2012; TANEJA, SINGH, 2012; ZHANG et al., 2012). O processo de coacervação complexa é composto basicamente de três estágios: (1) emulsificação; (2) coacervação (formação do núcleo); (3) formação da casca, endurecimento da parede ou crosslink formando compostos microencapsulados do tipo reservatório (AZEREDO, 2005; ZHANG et al., 2012).

3.1.2 Primeira etapa: Emulsão

Emulsões são dispersões de um líquido em outro líquido. Utilizados pela indústria de alimentos como sendo um sistema coloidal, e consistem de mistura, dispersão ou suspensão de dois ou mais líquidos imiscíveis, geralmente óleo e água. Esses sistemas apresentam uma fase dispersa, em forma de gotas esféricas pequenas (diâmetro de 0,1 μm a 100 μm), e uma fase contínua (FENEMMA, 2010; McCLEMENTS, 2011).

As emulsões podem ser divididas em emulsões simples e emulsões múltiplas ou duplas. A emulsão simples faz parte da primeira etapa do processo de coacervação complexa na qual uma fase líquida do material do núcleo é dispersa em uma fase líquida imiscível (sistema bifásico) que pode conter material de parede dissolvido (OXLEY, 2014). Esta fase líquida atua como veículo do material a ser encapsulado (AZEREDO, 2005). O óleo em água (O/A) é o sistema bifásico mais comum usado para encapsulamento de compostos hidrofóbicos (VICENTE et al., 2017; TRUJILLO-CAYADO et al., 2018). Nesta fase, para formação da emulsão primária também pode se aplicar surfactantes. Estes surfactantes devem ser selecionados de acordo com o equilíbrio hidrófilo-lipófilo (EHL) que é utilizado há muitos anos para auxiliar na seleção de surfactantes para aplicações específicas (BECHER, 1966). Este método considera a estrutura molecular dos surfactantes envolvidos, de acordo com seus grupos hidrofílicos e lipofílicos (FRIBERG et al. 2004; McCLEMENTS 2005). Cada surfactante recebe um número EHL de acordo com sua estrutura química, uma molécula com um número alto de EHL possui uma alta proporção de grupos hidrofílicos para lipofílicos e vice-versa. Um surfactante com um baixo número de HLB (3-6) é predominantemente hidrofóbico, dissolve-se preferencialmente em óleo, um surfactante com um número intermediário de HLB (7-9) não tem preferência particular por óleo ou água e tende a formar bicamadas ou vesículas na água. Já um surfactante com um alto número de HLB (10-18) é predominantemente hidrofílico, dissolve-se preferencialmente na água (McCLEMENT, 2014).

Emulsões múltiplas ou duplas possuem estrutura mais complexa, os tipos mais comuns são água/óleo/água (A/O/A) e óleo/água/óleo (O/A/O). As emulsões A/O/A são compostas de gotas de água dispersas em gotas de óleo, sendo que estas últimas são dispersas, ainda, em outra fase aquosa, chamada de fase aquosa externa e as emulsões O/A/O são o inverso (BOUYER et al., 2012). Neste trabalho a emulsão empregada será emulsão dupla utilizada para encapsular compostos hidrofílicos, pois baseia-se em uma

emulsão primária, contendo o composto bioativo hidrofílico (NEUMANN et al., 2018; SOUZA et al., 2018).

3.1.3 Segunda etapa: Coacervação

A segunda etapa acontecerá principalmente por meio de interações eletrostáticas em que os polímeros apresentem íons de cargas opostas, resultando em duas fases líquidas imiscíveis: uma é a fase contínua pobre de biopolímero (sobrenadante) e a fase mais concentrada rica em biopolímero (fase de coacervado) (SCHMITT, TURGEON, 2011; ZHANG et al, 2013; SOUZA et al, 2013), como ilustrado na Figura 2.

É um processo associativo de separação de fases induzido pela modificação do ambiente do meio (pH, força iônica, temperatura, solubilidade) sob condições controladas, tendo relação direta com polímero formando uma capsula em volta do agente ativo (TIMILSENA et al., 2019; SOUZA et al., 2013). Alguns fatores como origem do material encapsulado e compostos do núcleo (peso molecular, a conformação, e densidade de carga), afetam diretamente o processo de coacervação (SCHMITT E TURGEON, 2011; SOUZA et al, 2013). O processo de coacervação é separado em duas categorias: coacervação simples ou complexa, variando de acordo com número de polímeros relacionados (SCHMITT, TURGEON, 2011).

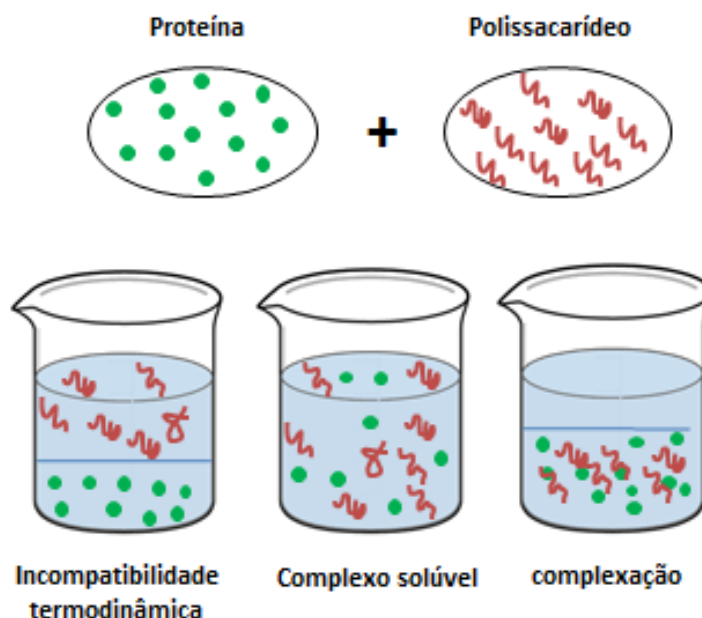


Figura 2. Representação esquemática do comportamento de dispersões aquosa de misturas de polissacarídeos e proteínas (Fonte: SOARES, 2018).

3.1.4 Terceira etapa: reticulação

Após o processo associativo de separação de fase, um agente de reticulação é usado para endurecer as paredes da microcápsula, a fim de estabilizar a estrutura, uma vez que as microcápsulas formadas por coacervados geralmente apresentam menor resistência mecânica devido à natureza iônica da interação entre as camadas poliméricas (ZHANG et al., 2012). Assim alguns agentes de reticulação são usados como transglutaminase (TIMILSENA et al., 2016) e Cloreto de cálcio (SOARES et al., 2019) e ácido tânico (MUHOZA, XIA, ZHANG, 2019).

3.2 Materiais de parede utilizados na microencapsulação

O material de parede das microcápsulas tem como objetivo proteger substância do núcleo contra os fatores extrínsecos e reduzir as perdas dos compostos bioativos, melhorando assim a sua estabilidade e condições de manipulação. Além disso, os materiais de parede impedem que o material de parede reaja com o núcleo formando uma barreira entre a fase interna e externa (SANGUANSRI, AUGUSTIN, 2011; TIMILSENA et al., 2017). Também deve ser considerado na seleção do material de parede o custo, segurança do material, método de microencapsulação, o tamanho de partícula, mecanismos de liberação controlada e o material deve ser biodegradável (FAVARO-TRINDADE et al., 2008). Muitas substâncias ou materiais podem ser usados para revestir ou encapsular líquidos, sólidos ou gases de diferentes tipos e propriedades, como os compostos bioativos. Os materiais de parede mais utilizados são as proteínas e os polissacarídeos. No entanto, estudos recentes utilizaram galatomananas modificadas para formação de nanopartículas e galactomananas como material de parede para microencapsular riboflavina (vitamina B2) (BRAZ et al., 2018; FARIAS et al., 2018).

3.2.1 Galactomananas

Os principais polissacarídeos da parede celular são mais comumente divididos em três grupos de polissacarídeos, ou seja, mananos, xiloglucanos e galactanos (MEIER, REID, 1982) e galactomananos pertence ao grupo manano. Os galactomananos no reino vegetal é distribuído de forma limitada e é encontrada principalmente nas sementes

endospérmicas de quatro plantas economicamente importantes, os galactomananos de guar (*Cyamopsis tetragonoloba*), alfarroba (*Ceratonia siliqua*), tara (*Tara spinosa*) e feno-grego (*Trigonella foenum-graecum*) que são atualmente as principais fontes de galactomananos industriais, pertencentes à mesma família, fabaceae ou leguminoseae (KONTOGIORGOS, 2018). Os polissacarídeos de sementes endospérmicas são isolados facilmente na forma pura e após tratamentos físicos ou químicos adequados são usados como ingredientes alimentares ou de formulação (KONTOGIORGOS, 2018).

Os galactomananos são heteropolissacarídeos, ou seja, possuem mais de um resíduo de carboidrato, composto de D-manose ligadas entre si por meio de ligações glicosídicas β (1-4) e D-galactose que forma ramificações únicas ao longo da cadeia de manana, a galactose é ligada ao C-6 da manose com ligações α (1-6) Figura 3. Eles são diferenciados entre si de acordo com a proporção de manose/galactose (M/G), sendo a razão aproximada de 1: 1 para goma de feno-grego, 2:1 para goma guar, 3:1 goma tara e 4:1 para goma da alfarroba, isto é, uma razão M/G de 3:1 indica que em cada três unidades de manose um resíduo de galactose é encontrado (PRAJAPATI et al., 2013; SRIVASTAVA, KAPOOR, 2005). É importante considerar que as proporções podem variar, dependendo da fonte e das condições de extração (KONTOGIORGOS, 2018).

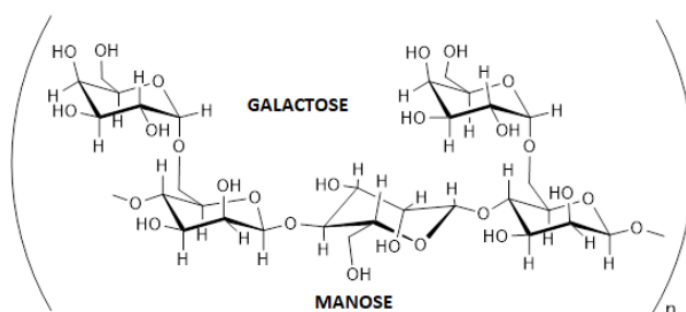


Figura 3. Estrutura molecular geral do galactomanano. Fonte: PALERMO, L. C. M., & MANSUR, C. R. E. (2019).

3.2.1.1 Goma tara

A Goma tara possui uma árvore com arbusto verde e espinhoso que mede de 3 a 10 m. A árvore é encontrada em países da América do Sul, incluindo Bolívia, Peru, Equador, Chile e Colômbia, mas o principal cultivador é o Peru. As vagens planas de tara têm cerca de 10 cm de comprimento e 1-3 cm de largura e contêm várias sementes como apresentado na Figura 4 (PRAJAPATI et al., 2013).

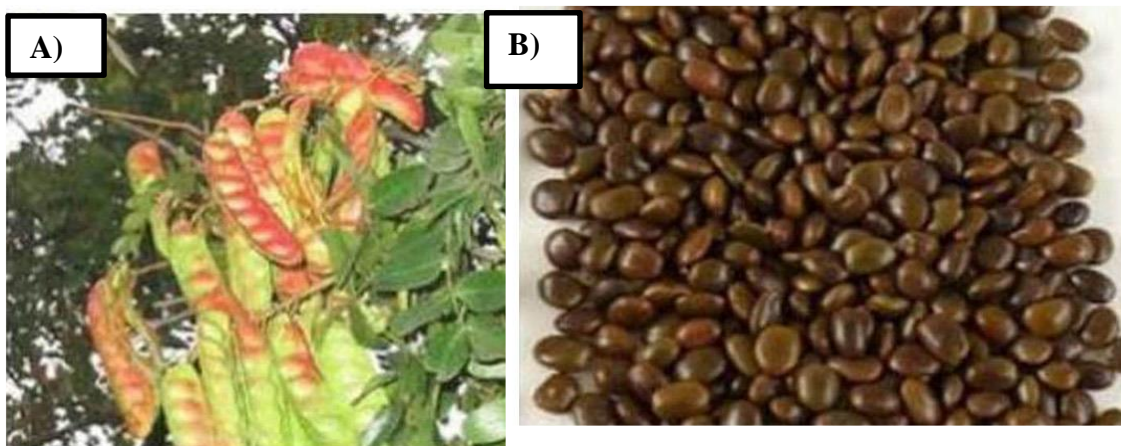


Figura 4. Goma tara (A) vagem, (B) semente. Fonte: PRAJAPATI et al., (2013).

É uma galactomanana extraída do endosperma da semente da *Caesalpinia spinosa* e como toda galactomanana é um polissacarídeo neutro, com um peso molecular aproximado de (M_w) de $1,0 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Essa goma é formada por uma cadeia principal de unidades de β -D-manose ligadas por ligações glicosídicas dos tipos 1-4, com ramificação formada por unidades de β -D-galactose e ligada a ligações do tipo α -1,6 e sua proporção M/G é de 3:1 Figura 5 (POLLARD & FISCHER, 2006). Atualmente, as propriedades físico-químicas, térmicas e reológicas da goma tara carboximetilada foram estudadas (SANTOS et al., 2019). Assim como, o efeito da relação proteína/polissacarídeo, adição de sal e a influência do pH, na formação dos hidrogéis de gelatina/goma tara (ZHANG et al., 2019).

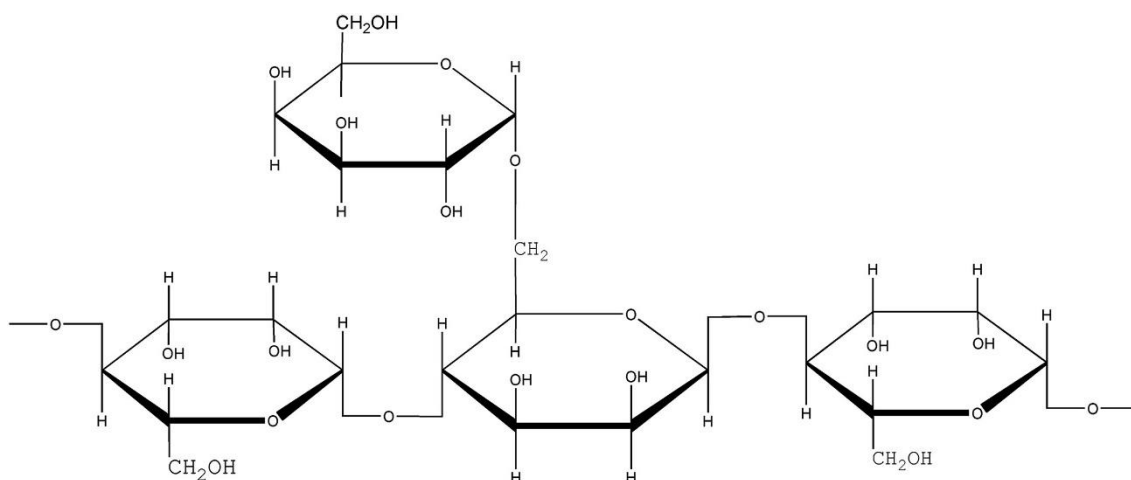


Figura 5. Estrutura química da goma tara. Fonte: MA et al., (2016).

3.2.1.2 Goma tara modificada por carboximetilação

O método químico de carboximetilação envolve o processo de introdução do grupamento carboximetil na cadeia polissacarídica. A reação consiste na reação entre o polissacarídeo e o ácido monocloroacético (MCA), na qual as hidroxilas são substituídas por grupos carboxílicos (EGE, 1989). Na Figura 6 podemos observar um esquema da reação de carboximetilação a partir da Goma Guar, onde a inserção do grupamento carboximetil ocorreram nas hidroxilas primárias do carbono 6 (maior reatividade) da manose e da galactose.

Este método já foi empregado em outras galactomananas neutras como goma guar (MANNA, MITRA, PRAMANIK, KAVITHA, GNANAMANI & KUNDU, 2015), galactomanano de *Cassia obtusifolia* (VERMA & AHUJA, 2020), glucomannan konjac (KOBAYASHI, TSUJIHATA, HIBI, & TSUKAMOTO, 2002) e a goma tara (SANTOS, DOS SANTOS, DE CARVALHO, DE CARVALHO & GARCIA-ROJAS, 2019). Após o processo de carboximetilação as gomas adquirem carga elétrica e essa modificação por carboximetilação, contribui para ampliação da aplicação desses polissacarídeos principalmente como material de parede para microencapsulação de compostos bioativos.

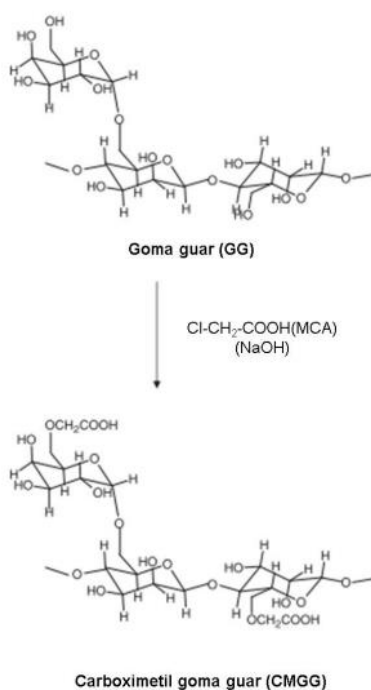


Figura 6. Esquema da reação de carboximetilação da goma guar (GG). Adaptado de SANTOS, et al., 2021.

ferro não-heme e possui peso molecular de 80 KDa, com aproximadamente 700 resíduos de aminoácidos e um ponto isoelétrico (pI) próximo a 8,0 (McCARTHY et al., 2014). Possui em sua estrutura um átomo de ferro em seu interior e resíduos de aminoácidos ao longo de sua superfície, como histidina e triptofano (KANWAR et al., 2015). Além disso, desempenhando papéis relevantes em sistemas biológicos, atividades antibacterianas, antifúngicas, antivirais, anti-inflamatórias e imunorregulatórias (BALCÃO et al., 2013). Recentemente, estudos analisaram a formação, caracterização e digestão do complexo coacervado obtidos entre lactoferrina e alginato de sódio (BASTOS, CARVALHO, GARCIA-ROJAS, 2018; WANG et al., 2017). Ambos os estudos confirmaram que a escolha da lactoferrina como material de parede possibilita a combinação com diferentes polissacarídeos, como é o caso da goma tara carboximetilada que apresenta cargas negativas em pHs acima de 5.

3.3 Compostos bioativos

Os compostos bioativos desempenham diversos papéis em benefício da saúde humana (CARRATU, SANZINI, 2005). E diferentes componentes naturais presentes nos alimentos, como enzimas, carotenóides, vitaminas, polifenóis e óleos essenciais voláteis, são microencapsulados para manter suas principais características integras (EGHBAL, CHOUDHARY, 2018).

3.3.1 Curcumina

A curcumina é extráido do rizoma da *Curcuma longa*, membro da família *Zingiberaceae* cultivada em regiões tropicais e subtropicais ao redor do mundo e popularmente chamado de açafrão Figura 8. A curcumina quimicamente é um diarilheptanóide e compreende dois anéis aromáticos com dois grupos hidroxila e dois grupos metoxila A cadeia de carbono insaturada alifática, com dois grupos carbonila centrados em C-3 e C-5, junta-se ao anel fenólico Figura 9 (BASTOS et al., 2009; ABD EL-HACK et al., 2021). É um rizoma amplamente utilizado como tempero, erva medicinal tradicional, corante alimentar natural, aditivo (E100), ingrediente em

suplementos alimentares, antioxidante natural e é utilizado como aromático (tem sabor picante e/ou amargo) (KOCAADAM, SANLIER, 2017; PAPILO et al., 2019; ABD EL-HACK et al., 2021).



Figura 8. Açafrão da Índia (*Curcuma longa* L.) adaptado de COLLINO, L. (2014).

A cúrcuma possui compostos bioativos denominados curcuminóides. Os curcuminóides são considerados os principais ingredientes ativos e abundantes na cúrcuma; demonstrou propriedades antitumorais, antioxidantes, antimicrobianas e anti-inflamatórias tanto em estudos *in vitro* quanto *in vivo* (KOCAADAM, SANLIER, 2017). Além disso de acordo com Organização Mundial da Saúde (OMS) a ingestão diária aceitável de curcuminóides como aditivo alimentar está na faixa de 0 a 3 mg/kg (PAPILO et al., 2019).

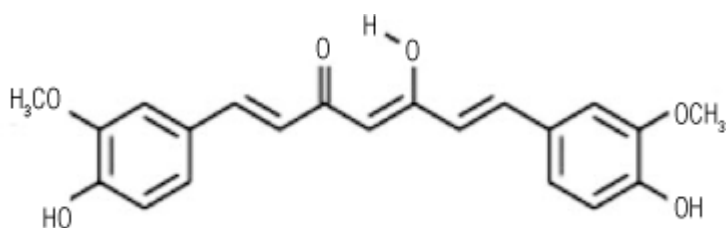


Figura 9. Estrutura da curcumina (enol). Fonte: Bastos et al., (2009).

3.3.2 Aplicações tecnológicas de curcumina como composto bioativo

Aplicações tecnológicas de compostos bioativos têm sido estudado com o propósito de introduzir novos produtos no mercado. Neste sentido, a curcumina já foi empregada em microcápsulas, pães e filme.

Para encapsulação da curcumina vários materiais de paredes foram utilizados, no estudo de XIE et al., 2019, as nanopartículas do complexo ovalbumina/ κ -carragenina (OVA-CRG) foram fabricadas para encapsular e proteger a curcumina em condições moderadas. A curcumina encapsulada demonstrou alta atividade antioxidante, com baixa liberação de curcumina em fluido gástrico simulado (12,9%), indicando ser bons carreadores para melhorar a estabilidade da curcumina em ambiente ácido, e melhorar a biodisponibilidade da curcumina no intestino. No estudo realizado por ARIYARATHNA & KARUNARATNE, (2016), a curcumina foi encapsulada em uma matriz de proteína de grão de bico (*Cicer arietinum*) para melhorar a estabilidade e biodisponibilidade no intestino. A liberação de curcumina da matriz foi lenta em pH 4, a capacidade protetora da curcumina, pelo revestimento, foi superior a 40% e a matriz reduziu a fotodegradação da curcumina em 60%. SHAHGHOLIAN, RAJABZADEH (2016) utilizou goma arábica (GA) e albumina de soro bovino (BSA) para encapsular curcumina pelo método de coacervação complexa. As condições ótimas para encapsulação foram encontradas na razão de peso BSA/GA de 2:1 e pH 3,7. A eficiência de encapsulamento nesta condição foi de cerca de 92%. As pesquisas atuais elucidam que os complexos com diferentes biopolímeros são viáveis para solubilizar e proteger compostos bioativos anfifílicos, ampliando sua aplicação alimentícia.

Em visto disso, um estudo recente produziu um filme de zeína/amido de batata (PS) e de quitosana incorporada com curcumina (CCN). Os filmes compostos CCN/zein/PS eram lisos e compactos, com boas propriedades mecânicas e de barreira. E além disso, os autores avaliaram a capacidade conservante do filme em peixe e observaram que os filmes retardaram as alterações físico-químicas nos filés de *Schizothorax prenati* e prolongaram sua vida útil em até 15 dias (XIN et al., 2020).

Em outro estudo realizado por FERGUSON, et al., (2019), a curcumina foi combinada com fitoesteróis (PS) e aplicado em um alimento (pão) para avaliação do perfil lipídico plasmático em pacientes hipercolesterolêmicos. Este estudo foi a continuação de um estudo anterior, onde foram administrados como suplementos dietéticos a combinação de fitoesteróis (PS) e curcumina e se comprovou a sua eficácia na redução significativa do colesterol LDL (LDL-C).

4 Referências bibliográficas

ABD EL-HACK, M. E., EL-SAADONY, M. T., SWELUM, A. A., ARIF, M., ABO GHANIMA, M. M., SHUKRY, M., & EL-TARABILY, K. A. Curcumin, the active substance of turmeric: its effects on health and ways to improve its bioavailability. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 101(14), 5747-5762, 2021.

ABEYRATHNE, N. S., LEE, H. Y., & AHN, D. U. Sequential separation of lysozyme and ovalbumin from chicken egg white. **Food Science of Animal Resources**, 33(4), 501-507, 2013.

ALVIM, I. D.; STEIN, M. A.; KOURY, I. P.; DANTAS, F. B. H.; CRUZ, C. L. D. C. V. Comparison between the spray drying and spray chilling microparticles contain ascorbic acid in a baked product application. **Food Science and Technology**, v.65, p. 689-694, 2016.

ARIYARATHNA, I. R., & KARUNARATNE, D. N. Microencapsulation stabilizes curcumin for efficient delivery in food applications. *Food Packaging and Shelf Life*, 10, 79-86, 2016.

AZEREDO, H. M. C. Encapsulação: aplicação à tecnologia de alimentos. **Alimentos e Nutrição**, v. 16(1), p. 89-97, 2005.

BAKRY, A. M., ABBAS, S., ALI, B., MAJEED, H., ABOUELWAFI, M. Y., MOUSA, A., & LIANG, L. Microencapsulation of oils: A comprehensive review of benefits, techniques, and applications. **Comprehensive reviews in food science and food safety**, 15(1), 143-182, 2016.

BALCÃO, V. M., COSTA, C. I., MATOS, C. M., MOUTINHO, C. G., AMORIM, M., PINTADO, M. E., TEIXEIRA, J. A. Nanoencapsulation of bovine lactoferrin for food and biopharmaceutical applications. **Food Hydrocolloids**, 32(2), 425-431, 2013.

BASTOS, L. P. H., DE CARVALHO, C. W. P., & GARCIA-ROJAS, E. E. Formation and characterization of the complex coacervates obtained between lactoferrin and sodium alginate. **International journal of biological macromolecules**, 120, 332-338, 2018.

BASTOS, D. H., ROGERO, M. M., & ARÊAS, J. A. G. Mecanismos de ação de compostos bioativos dos alimentos no contexto de processos inflamatórios relacionados à obesidade. *Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia*, 53, 646-656, 2009.

BECHER, P. *Emulsions: Theory and Practice*. New York, Reinhold, 1966.

BEINDORFF, C.M., ZUIDAM, N.J., Microencapsulation of fish oil. In: Zuidam, N.J., NEDOVIC, V.A. (Eds.), *Encapsulation Technologies for Active. Food Ingredients and Food Processing*. Springer, New York, p. 161-185, 2010.

BELŠČAK-CVITANOVIĆ, A., BUŠIĆ, A., BARIŠIĆ, L., VRSALJKO, D., KARLOVIĆ, S., ŠPOLJARIĆ, I., ... & KOMES, D. Emulsion templated microencapsulation of dandelion (*Taraxacum officinale* L.) polyphenols and β -carotene by ionotropic gelation of alginate and pectin. **Food Hydrocolloids**, 57, 139-152, 2016.

BRAZ, L., GRENHA, A., CORVO, M. C., LOURENCO, J. P., FERREIRA, D., SARMENTO, B., & DA COSTA, A. M. R. Synthesis and characterization of Locust Bean Gum derivatives and their application in the production of nanoparticles. **Carbohydrate polymers**, v. 181, p. 974-985, 2018.

BOUYER, Eléonore et al. Proteins, polysaccharides, and their complexes used as stabilizers for emulsions: alternatives to synthetic surfactants in the pharmaceutical field. **International journal of pharmaceutics**, v. 436, n. 1-2, p. 359-378, 2012.

BRAZ, L. et al. Synthesis and characterization of Locust Bean Gum derivatives and their application in the production of nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 181, p. 974–985, 2018.

CARRATU, E.; SANZINI, E. Sostanze biologicamente attive presenti negli alimenti di origine vegetale. **Ann. Ist. Super Sanità**, v. 41, n. 1, p. 7-16, 2005.

CERQUEIRA, M. A., BOURBON, A. I., PINHEIRO, A. C., MARTINS, J. T., SOUZA, B. W. S., TEIXEIRA, J. A., & VICENTE, A. A. Galactomannans use in the development of edible films/coatings for food applications. **Trends in Food Science & Technology**, 22 (12), 662-671, 2011.

COLLINO, L. (2014). Curcumina: de especiaria à nutracêutico.

CHOI, Y. R., & CHANG, Y. H. Microencapsulation of gallic acid through the complex of whey protein concentrate-pectic polysaccharide extracted from *Ulmus davidiana*. **Food hydrocolloids**, 85, 222-228, 2018.

DESAI, K. G. H., & JIN PARK, H. Recent developments in microencapsulation of food ingredients. **Drying technology**, 23 (7), 1361-1394, 2005.

DODERO, A., VICINI, S., & CASTELLANO, M. Depolymerization of sodium alginate in saline solutions via ultrasonic treatments: A rheological characterization. **Food Hydrocolloids**, 109, 106128, 2020.

DUHORANIMANA, E., YU, J., MUKESHIMANA, O., HABINSHUTI, I., KARANGWA, E., XU, X. & ZHANG, X. Thermodynamic characterization of gelatin–sodium carboxymethyl cellulose complex coacervation encapsulating conjugated linoleic acid (CLA). **Food Hydrocolloids**, 80, 149-159, 2018

EGE, S.N. Organic chemistry 2 nd ed. Lexington, MA, DC: Heath and Company, 446-447, 198

EGHBAL, N., & CHOUDHARY, R. Complex coacervation: Encapsulation and controlled release of active agents in food systems. **Lwt**, 90, 254-264, 2018.

FARIAS, M. D. P.; ALBUQUERQUE, P. B. S.; SOARES, P. A.G.; DE SÁ, D. M. A. T.; VICENTE, A. A.; CARNEIRO-DA-CUNHA, M.G. Xyloglucan from *Hymenaea courbaril* seeds as encapsulating agente of L-ascorbic acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, parte B, p. 1559-1566, 2018.

FAVARO-TRINDADE, C. S., PINHO, S. C., & ROCHA, G. A. Microencapsulação de ingredientes alimentícios. **Brazilian Journal of Food Technology**, 11 (2), 103-112, 2008.

FENNEMA, OWEN R.; DAMODARAN, SRNINIVASAN; PARKIN, K. L. Química de alimentos de Fennema. Editorial Acribia, Espanha, 1258p, 2010.

FERGUSON, J. J., WOLSKA, A., REMALEY, A. T., STOJANOVSKI, E., MACDONALD-WICKS, L., & GARG, M. L. Bread enriched with phytosterols with or without curcumin modulates lipoprotein profiles in hypercholesterolaemic individuals. A randomised controlled trial. **Food & function**, 10(5), 2515-2527, 2019.

FRIBERG, S., K. LARSSON AND J. SJOBLM. Food Emulsions. New York, Marcel Dekker, 2004.

GOUIN, S. Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. **Trends in food science & technology**, v. 15, n. 7, p. 330-347, 2004.

GIBBS, B. F., S. KERMASHA, I. ALLI AND C. N. MULLIGAN. Encapsulation in the food industry: A review. **International Journal of Food Sciences and Nutrition** v.50 (3), p.213–224, 1999.

HAMDANI, A. M., & WANI, I. A. Guar and Locust bean gum: Composition, total phenolic content, antioxidant and antinutritional characterisation. **Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre**, 11, 53-59, 2017.

HAMDANI, A. M., WANI, I. A., BHAT, N. A., & SIDDIQI, R. A. Effect of guar gum conjugation on functional, antioxidant and antimicrobial activity of egg white lysozyme. **Food Chemistry**, 240, 1201-1209, 2018.

JIN, Y., PERRIE, C., ZHANG, W., DIEPEN, C.V., CURTIS, J., BARROW, C.J. Microencapsulation of marine lipids as a vehicle for functional food delivery. In: Barrow, C.J., Shahidi, F. (Eds.), **Marine Nutraceuticals and Functional Foods**. CRC Press, London, p.115-155, 2007.

JONES, O. G.; MCCLEMENTS, D. J. Functional biopolymer particles: Design, fabrication, and applications. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 9, n. 4, p. 374–397, 2010.

KANWAR, J. R., ROY, K., PATEL, Y., ZHOU, S. F., SINGH, M. R., SINGH, D., & KANWAR, R. K. Multifunctional iron bound lactoferrin and nanomedicinal approaches to enhance its bioactive functions. **Molecules**, 20 (6), 9703-9731, 2015.

KAUSHIK, P., DOWLING, K., BARROW, C. J., & ADHIKARI, B. Microencapsulation of omega-3 fatty acids: A review of microencapsulation and characterization methods. **Journal of Functional Foods**, p. 868-881, 2014.

KOBAYASHI, S., TSUJIHATA, S., HIBI, N., & TSUKAMOTO, Y. Preparation and rheological characterization of carboxymethyl konjac glucomannan. **Food Hydrocolloids**, 16 (4), 289-294, 2002.

KOCAADAM, B., & ŞANLIER, N. Curcumin, an active component of turmeric (*Curcuma longa*), and its effects on health. **Critical reviews in food science and nutrition**, 57 (13), 2889-2895, 2017.

KONTOGIORGOS, V. Galactomannans (Guar, Locust Bean, Fenugreek, Tara). **Module in Food Science**, Elsevier, 2018.

KRALOVEC, J. A., ZHANG, S., ZHANG, W., BARROW, C. J. A review of the progress in enzymatic concentration and microencapsulation of omega-3 rich oil from fish and microbial sources. **Food Chemistry**, 131, 639-644, 2012.

LU, W., KELLY, A. L., & MIAO, S. Emulsion-based encapsulation and delivery systems for polyphenols. **Trends in Food Science & Technology**, 47, 1–9, 2016.

MA, Q.; HU, D.; WANG, H.; WANG, L. Tara gum edible film incorporated with oleic acid. *Food Hydrocolloids*, v. 56, p. 127-133, 2016.

MACHADO, L. C; PELEGATI, V. B; OLIVEIRA, A. L. Study of simple microparticles formation of limonene in modified starch using PGSS–Particles from gas-saturated suspensions. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 107, p. 260-269, 2016.

MAHDAVI, S. A., JAFARI, S. M., ASSADPOUR, E., & GHORBANI, M. Storage stability of encapsulated barberry's anthocyanin and its application in jelly formulation. **Journal of food engineering**, 181, 59-66, 2016.

MANNA, P. J., MITRA, T., PRAMANIK, N., KAVITHA, V., GNANAMANI, A., & KUNDU, P. P. Potential use of curcumin loaded carboxymethylated guar gum grafted gelatin film for biomedical applications. **International journal of biological macromolecules**, 75, 437-446, 2015.

McCARTHY, N. A., KELLY, A. L., O'MAHONY, J. A., & FENELON, M. A. Sensitivity of emulsions stabilised by bovine β -casein and lactoferrin to heat and CaCl₂. **Food Hydrocolloids**, 35, 420-428, 2014.

McCLEMENTS, D. J. *Food Emulsions: Principles, Practice, and Techniques*. Boca Raton, FL, CRC Press, 2005.

McCLEMENTS, D. J. *Nanoparticle-and microparticle-based delivery systems: Encapsulation, protection and release of active compounds*. CRC press, 2014.

McCLEMENTS, DAVID JULIAN; RAO, JIAJIA. Food-grade nanoemulsions: formulation, fabrication, properties, performance, biological fate, and potential toxicity. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 51, n. 4, p. 285-330, 2011.

MEIER, H.; REID, J. S. G. Reserve polysaccharides other than starch in higher plants. In: *Plant carbohydrates I*. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 418-471, 1982

MIZRAHY, S., & PEER, D. Polysaccharides as building blocks for nanotherapeutics. **Chemical Society Reviews**, 41(7), 2623-2640, 2012.

MOZAFARI, M. R. et al. Nanoliposomes and their applications in food nanotechnology. **Journal of liposome research**, v. 18, n. 4, p. 309-327, 2008.

MUHOZA, B., XIA, S., & ZHANG, X. Gelatin and high methyl pectin coacervates crosslinked with tannic acid: The characterization, rheological properties, and application for peppermint oil microencapsulation. **Food Hydrocolloids**, 105174, 2019.

MUNIN, A; EDWARDS-LÉVY, F. Encapsulation of natural polyphenolic compounds; a review. **Pharmaceutics**, v. 3, n. 4, p. 793-829, 2011.

NEUMANN, S. M.; VAN DER SCHAAF, U. S.; KARBSTEIN, H. P. Investigations on the relationship between interfacial and single droplet experiments to describe 55 instability mechanisms in double emulsions. **Colloids and Surfaces A**, v. 553, p. 464-471, 2018.

NIKNAM, R., MOUSAVI, M., & KIANI, H. New studies on the galactomannan extracted from *Trigonella foenum-graecum* (Fenugreek) seed: Effect of subsequent use of ultrasound and microwave on the physicochemical and rheological properties. **Food and Bioprocess Technology**, 13(5), 882-900, 2020.

OANCEA, A. M., HASAN, M., VASILE, A. M., BARBU, V., ENACHI, E., BAHRIM, G., STĂNCIUC, N. Functional evaluation of microencapsulated anthocyanins from sour cherries skins extract in whey proteins isolate. **LWT**, 95, 129-134, 2018.

OANCEA, A.-M., APRODU, I., GHINEA, I. O., BARBU, V., IONIȚĂ, E., BAHRIM, G., STĂNCIUC, N. A bottom-up approach for encapsulation of sour cherries anthocyanins by using β -lactoglobulin as matrices. **Journal of Food Engineering**, 210, 83–90, 2017.

OXLEY, J. Overview of microencapsulation process technologies. In *Microencapsulation in the food industry* (pp. 35-46). **Academic Press**, 2014.

PAPILLO, V. A., ARLORIO, M., LOCATELLI, M., FUSO, L., PELLEGRINI, N., & FOGLIANO, V. In vitro evaluation of gastro-intestinal digestion and colonic biotransformation of curcuminoids considering different formulations and food matrices. **Journal of Functional Foods**, 59, 156-163, 2019.

PAPILLO, V. A., LOCATELLI, M., TRAVAGLIA, F., BORDIGA, M., GARINO, C., ARLORIO, M., & COÏSSON, J. D. Spray-dried polyphenolic extract from Italian black rice (*Oryza sativa* L., var. Artemide) as new ingredient for bakery products. **Food Chemistry**, 269, 603-609, 2018.

PEI, Y., LI, Z., MCCLEMENTS, D. J., & LI, B. Comparison of structural and physicochemical properties of lysozyme/carboxymethylcellulose complexes and microgels. **Food Research International**, 122, 273-282, 2019.

PALERMO, L. C. M., & MANSUR, C. R. E. Galactomananas obtidas a partir de fontes cultivadas no brasil: uma revisão. **Revista Eletrônica Perspectivas da Ciência e Tecnologia**-ISSN: 1984-5693, 11, 2019.

POLLARD, M. A.; FISCHER, P. Partial aqueous solubility of low-galactose-content galactomannans - What is the quantitative basis. **Current opinion in colloid & interface science**, v. 11, n. 2-3, p. 184-190, 2006.

PRAJAPATI, V. D. ET AL. Galactomannan: a versatile biodegradable seed polysaccharide. **International journal of biological macromolecules**, v. 60, p. 83-92, 2013.

PRAJAPAT, A. L.; GOGATE, P. R. Process Intensification Depolymerization of guar gum solution using different approaches based on ultrasound and microwave irradiations. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 88, p. 1–9, 2015.

RAOUFI, N., KADKHODAEI, R., FANG, Y., & PHILLIPS, G. O. Ultrasonic degradation of Persian gum and gum tragacanth: Effect on chain conformation and molecular properties. **Ultrasonics Sonochemistry**, 52, 311-317, 2020.

RAEI, M., SHAHIDI, F., FARHOODI, M., JAFARI, S. M., & RAJE, A. Application of whey protein-pectin nano-complex carriers for loading of lactoferrin. **International journal of biological macromolecules**, 105, 281-291, 2017.

REBELLO, F.F.P. Microencapsulação de ingredientes alimentícios. **Revista agrogeoambiental**, edição dezembro. p.134-144, 2009.

SANGUANSRI, L., & AUGUSTIN, M. A. Microencapsulation in functional food product development. In J. Smith, & E. Charter (Eds.), **Functional food product development**. pp. 1 e 23. USA: John Wiley & Sons, 2011.

SANTOS, M. B., ISABEL, I. C. A., & GARCIA-ROJAS, E. E. Ultrasonic depolymerization of aqueous tara gum solutions: kinetic, thermodynamic and physicochemical properties. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 102, 4640 - 4646.

SANTOS, M. B., DOS SANTOS, C. H. C., DE CARVALHO, M. G., DE CARVALHO, C. W. P., & GARCIA-ROJAS, E. E. Physicochemical, thermal and rheological properties of synthesized carboxymethyl tara gum (*Caesalpinia spinosa*). **International journal of biological macromolecules**, 134, 595-603, 2019.

SANTOS, MONIQUE B. Encapsulação da vitamina D3 por coacervação complexa utilizando carboximetil goma tara (*Caesalpinia spinosa*) e diferentes proteínas. Tese do Programa de pós-graduação em ciência e tecnologia de alimentos-UFRRJ, p. 50, 2021.

SANTOS, M. B., DE CARVALHO, M. G., & GARCIA-ROJAS, E. E. Carboxymethyl tara gum-lactoferrin complex coacervates as carriers for vitamin D3: Encapsulation and controlled release. **Food Hydrocolloids**, 112, 106347, 2021.

SCHMITT, C.; TURGEON, S. L. Protein/polysaccharide complexes and coacervates in food systems. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 167, p. 63-70, 2011.

SHADDEL, R., HESARI, J., AZADMARD-DAMIRCHI, S., HAMISHEHKAR, H., FATHI-ACHACHLOUEI, B., & HUANG, Q. Double emulsion followed by complex coacervation as a promising method for protection of black raspberry anthocyanins. **Food hydrocolloids**, 77, 803-816, 2018.

SHAHGHOLIAN, NARGES; RAJABZADEH, GHADIR. Fabrication and characterization of curcumin-loaded albumin/gum arabic coacervate. **Food hydrocolloids**, v. 59, p. 17-25, 2016.

SOARES, BARBARA DA S. Microencapsulação do óleo de Sacha Inchi por coacervação complexa empregando biopolímeros. Dissertação Programa de pós-graduação em ciência e tecnologia de alimentos-UFRRJ, p. 22, 2018.

SOLOMONOV, A. V., MARFIN, Y. S., RUMYANTSEV, E. V., RAGOZIN, E., ZAHAVI, T. S., GELLERMAN, G. & MIYAWAKI, A. Self-assembled micellar clusters based on triton-x-family surfactants for enhanced solubilization, encapsulation, proteins permeability control, and anticancer drug delivery. **Materials Science and Engineering: C**, 99, 794-804, 2019.

SOUZA, C. J., DA COSTA, A. R., SOUZA, C. F., TOSIN, F. F. S., & GARCIA, ROJAS, E. E. Complex coacervation between lysozyme and pectin: Effect of pH, salt, 58 and biopolymer ratio. **International journal of biological macromolecules**, 107, 1253-1260, 2018.

STEFANOVIĆ, A. B., JOVANOVIĆ, J. R., DOJČINOVIĆ, M. B., LEVIĆ, S. M., NEDOVIĆ, V. A., BUGARSKI, B. M., & KNEŽEVIĆ-JUGOVIĆ, Z. D. Effect of the

controlled high-intensity ultrasound on improving functionality and structural changes of egg white proteins. **Food and Bioprocess Technology**, 10 (7), 1224-1239, 2017.

SRIVASTAVA, M., KAPOOR, V.P. Seed galactomannans: an overview. **Chem Biodivers**, 295–317, 2005.

SOBEL, R., VERSIC, R., & GAONKAR, A. G. Introduction to microencapsulation and controlled delivery in foods. **In Microencapsulation in the food industry** (p. 3-12). 2014.

SOUZA, C. J. F.; COMUNIAN, T. A.; KASEMODEL, M. G. C.; FAVAROTRINDADE, C. S. Microencapsulation of lactase by W/O/W emulsion followed by complex coacervation: Effects of enzyme source, addition of potassium and core to shell ratio on encapsulation efficiency, stability and kinetics of release. **Food Research International**, v.1, p. 1-11, 2018.

SUTAR, R. S., & RATHOD, V. K. Ultrasound assisted enzyme catalyzed degradation of Cetirizine dihydrochloride. **Ultrasonics sonochemistry**, 24, 80-86, 2015.

TANEJA, A., & SINGH, H. Challenges for the delivery of long-chain n-3 fatty acids in functional foods. **Annual Review of Food Science and Technology**, 3, p.105-123, 2012.

TECSON, M. G., CAMACHO, D. H., EBAJO JR, V. D., & ABAD, L. V. Structural investigation of degradation products of irradiated Kappa-carrageenan. **Radiation Physics and Chemistry**, 194, 110015, 2021.

TIMILSENA Y. P., WANG B., ADHIKARI R., ADHIKARI B. Preparation and characterization of chia seed protein isolate chiaseed gum complex coacervates. **Food Hydrocolloids**, 52, p. 554-563, 2016.

TIMILSENA, Y. P., AKANBI, T. O., KHALID, N., ADHIKARI, B., & BARROW, C. J. Complex coacervation: Principles, mechanisms and applications in

microencapsulation. **International journal of biological macromolecules**, v. 121, p. 1276-1286, 2019.

TIMILSENA, Y. P.; WANG, B.; ADHIKARI, R.; ADHIKARI, B. Advances in microencapsulation of polyunsaturated fatty acids (PUFAs) - rich plant oils using complex coacervation: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 69, p. 369-381, 2017.

THIMMA, R. T., & TAMMISHETTI, S. Study of complex coacervation of gelatin with sodium carboxymethyl guar gum: microencapsulation of clove oil and sulphamethoxazole. **Journal of microencapsulation**, 20 (2), 203-210, 2003.

TOLUN, A., ALTINTAS, Z., & ARTIK, N. Microencapsulation of grape polyphenols using maltodextrin and gum arabic as two alternative coating materials: Development and characterization. **Journal of biotechnology**, 239, 23-33, 2016.

TRUJILLO-CAYADO, L. A., ALFARO, M. C., SANTOS, J., CALERO, N., & MUÑOZ, J. Influence of primary homogenization step on microfluidized emulsions formulated with thyme oil and Appyclean 6548. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 66, p. 203-208, 2018

VICENTE, J., DE SOUZA CEZARINO, T., PEREIRA, L. J. B., DA ROCHA, E. P., SÁ, G. R., GAMALLO, O. D., & GARCIA-ROJAS, E. E. Microencapsulation of sacha inchi oil using emulsion-based delivery systems. **Food research international**, 99, 612-622, 2017.

WANG, B., BLANCH, E., BARROW, C. J., & ADHIKARI, B. Preparation and study of digestion behavior of lactoferrin-sodium alginate complex coacervates. **Journal of functional foods**, 37, 97-106, 2017.

WANG, X., MAJZOBI, M., & FARAHNAKY, A. Ultrasound-assisted modification of functional properties and biological activity of biopolymers: A review. **Ultrasonics sonochemistry**, 65, 105057, 2020.

WANG, J., LI, H., CHEN, Z., LIU, W., & CHEN, H. Characterization and storage properties of a new microencapsulation of tea polyphenols. **Industrial Crops and Products**, 89, 152-156, 2016.

XIE, H., XIANG, C., LI, Y., WANG, L., ZHANG, Y., SONG, Z., & FANG, W. Fabrication of ovalbumin/ κ -carrageenan complex nanoparticles as a novel carrier for curcumin delivery. **Food Hydrocolloids**, 89, 111-121, 2019.

XIN, S., XIAO, L., DONG, X., LI, X., WANG, Y., HU, X., & ZHU, B. Preparation of chitosan/curcumin nanoparticles based zein and potato starch composite films for *Schizothorax prenati* fillet preservation. **International Journal of Biological Macromolecules**, 164, 211-221, 2020.

YURDUGUL, SEYHUN; MOZAFARI, M. REZA. Recent advances in micro-and nanoencapsulation of food ingredients. **Cell Mol Biol Lett**, v. 9, n. S2, p. 64-65, 2004.

ZANONI, F., PRIMITERRA, M., ANGELI, N., & ZOCCATELLI, G. Microencapsulation by spray-drying of polyphenols extracted from red chicory and red cabbage: Effects on stability and color properties. **Food chemistry**, 307, 125535, 2020.

ZHANG, Jinsong et al. Rheological and microstructural properties of gelatin B/tara gum hydrogels: effect of protein/polysaccharide ratio, pH and salt addition. **LWT**, v. 103, p. 108-115, 2019.

ZHANG, L. Y.; ZHANG, X. H.; ABBAS, S.; KARANGWA, E. The study of Ph dependent complexation between gelatin and gum arabic by morphology evolution and conformational transition. **Food Hydrocolloids**, v.30, p.323-332, 2013.

ZHANG, Z., WANG, H., CHEN, T., ZHANG, H., LIANG, J., KONG, W., & WANG, J. Synthesis and structure characterization of sulfated galactomannan from fenugreek gum. **International journal of biological macromolecules**, 125, 1184-1191, 2018.

ZHANG, K.; ZHANG, H.; HU, X.; BAO, S.; HUANG, H. Synthesis and release studies of microalgal oil-containing microcapsules prepared by complex coacervation. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.89, p.61-66, 2012.

ZHENG, J., ZENG, R., KAN, J., & ZHANG, F. Effects of ultrasonic treatment on gel rheological properties and gel formation of high-methoxyl pectin. **Journal of Food Engineering**, 231, 83-90, 2018.

ZOU, P., LU, X., JING, C., YUAN, Y., LU, Y., ZHANG, C., MENG, L., ZHAO, H., & LI, Y. Low-molecular-weight polysaccharides from *Pyropia yezoensis* enhance tolerance of wheat seedlings (*Triticum aestivum* L.) to salt stress. **Frontiers in plant science**, 9, 427, 2018.