

ENCAPSULAÇÃO DE EXTRATO DE PRÓPOLIS UTILIZANDO SORO DE LEITE

Letícia Holanda Freitas⁽¹⁾; Lidiana Souza Correia Lima⁽²⁾
Bolsista⁽¹⁾; IFCE, *Campus Fortaleza*; leticiaholanda3@gmail.com.
Orientador⁽²⁾; IFCE, *Campus Fortaleza*; lidicorreia@yahoo.com.br.

RESUMO: A própolis é uma resina natural coletada e transformada por abelhas a partir da resina da flora e modificada pela ação das enzimas contidas em sua saliva e mundialmente conhecida por suas propriedades biológicas. Foi preparado pó de extrato etanólico, usando equipamento *spray drier* via planejamento fatorial avaliando o rendimento e capacidade antioxidante. A produção do pó de própolis utilizando o soro do leite como material de parede e maltodextrina e goma arábica como coadjuvantes, foram analisadas quanto as propriedades físico-químicas (umidade, higroscopicidade, solubilidade, *grau de caking*), além de avaliação das estruturas pelo FTIR e zeta sizer. As maiores concentrações antioxidantes obtidas no planejamento foram observadas nos ensaios 3 (188,66 $\mu\text{mols trolox.g}^{-1}$ de $\pm 0,07$) e 6 (156,41 $\mu\text{mols trolox.g}^{-1}$ $\pm 0,09$). A utilização do soro de leite como encapsulante mostrou-se viável na obtenção do pó, a higroscopicidade encontrada no pó do EEP encapsulado em soro de leite foi de 2,06 % – considerados baixos pela literatura. O grau de *caking* e de solubilidade foram respectivamente de 47,12 % e 84,78%. A amostra de pó de própolis apresentou distribuição monomodal com tamanhos de partículas entre 458,7 e 1281 nm. O grau de polidispersão observado a pH = 4,65 e densidade de 1,33 g/mL foi de 0,542 e o diâmetro médio foi de 1089 nm (1,089 μm) com distribuição de tamanho de 458,7 a 1106 nm. As bandas e picos encontradas no FTIR demonstraram comportamento antioxidante de compostos como os flavonóides sugerindo pós de própolis com capacidade antioxidante.

PALAVRAS-CHAVE: Própolis. Secagem. Encapsulação.

1. INTRODUÇÃO

A própolis, produto resultante da colheita e transformação de substâncias da natureza, nomeadamente de plantas, por parte das abelhas, é uma substância com elevados teores de compostos antioxidantes podendo ser uma forte aposta das indústrias alimentar, farmacêutica e cosmética. (BEIJOCA, 2014) A própolis é uma resina elaborada pelas abelhas, que apresenta diversas propriedades bioativas, sendo uma das mais importantes a sua atividade antioxidante. Uma maneira para utilizar a própolis preservando suas propriedades físico-químicas e biológicas sem que haja qualquer impacto negativo em suas características trazendo até uma melhora nessas propriedades, pois traz estabilidade ao produto líquido (pós-extração) de rápidas oxidações ou degradações é a secagem via *spray dryer*.

Microencapsulação é o processo de empacotamento de materiais ativos (sólidos, líquidos ou gasosos), as quais podem liberar o conteúdo de forma controlada e sob condições específicas (REBELLO, 2009).

O processo de transformação de um líquido em sólido, de modo a facilitar sua manipulação, transporte e adição em formulações, solucionando limitações no emprego de ingredientes alimentícios, forma uma barreira entre o composto ativo e o ambiente externo a fim de proteger o composto contra umidade, oxigênio, luz e prevenir o contato com outros componentes presentes na formulação de produtos ou, por exemplo, em uma difusão controlada do composto encapsulado (DI BATTISTA et al., 2015)

A evolução da tecnologia permitiu com o tempo desenvolver técnicas capazes de aprisionar substâncias e/ou compostos dentro de materiais de forma a obter-se microcápsulas. A técnica de



microencapsulação permite a obtenção de microcápsulas que protegem o composto com propriedades bioativas do meio ambiente envolvente. Existem diversas técnicas de microencapsulação sendo a técnica de secagem por atomização uma das mais utilizadas devido ao seu custo e às várias vantagens do equipamento e da sua utilização (PENIM, 2015).

O soro de leite é o líquido residual obtido a partir da coagulação do leite destinado à fabricação de queijos ou de caseína (BRASIL, 2013). É um subproduto de relevante importância na indústria de laticínios, tendo em vista o volume produzido e sua composição. Em média, de 90% a 95% do volume do leite é soro, onde se retêm aproximadamente, 55% dos nutrientes do leite, sendo os mais abundantes, a lactose (4,5-5,0% m/v), as proteínas solúveis (0,6-0,8% m/v), os lipídios (0,4-0,5% m/v) e sais minerais (8,0-10,0% m/v) (COSTA, 2013).

Os principais efeitos encontrados no soro de leite como agregação, desnaturação e formação de gel estão intimamente ligados à temperatura aplicada em processos anteriores e durante o processo de pulverização, destacando-se os aspectos relacionados à solubilidade das proteínas e a capacidade de formação de emulsões que servem de bases tecnológicas para a indústria de alimentos (ANDRADE, 2013). O soro do leite pode ser reaproveitado de diversas formas dentre elas destaca-se sua utilização como material encapsulante, pois, além de possuir uma vasta composição nutricional (como citado acima) e capacidade emulsificante, retém compostos voláteis/bioativos tornando um potencial material para encapsular a própolis.

Agentes materiais diversos, transportadores ou adjuvantes, como amidos, amidos modificados, maltodextrinas, goma arábica, ciclodextrinas são, muitas vezes, adicionados aos alimentos para minimizar a perda de compostos ativos, além de atuar como agentes de encapsulação para melhorar ou modificar a composição física e química de um produto (RAJAB et. al. 2015).

A fim de se obter informações e conhecimento científico sobre o encapsulamento da própolis com o soro do leite foram analisadas as propriedades físico-químicas, biotivas, determinação de tamanho de partículas e o potencial zeta, avaliando sua eficiência para reter os compostos bioativos do material após o processo de secagem, bem como as alterações que podem apresentar no rendimento e do produto final em pó obtido.

2. METODOLOGIA

A própolis utilizada no experimento será foi coletada em colmeias de abelhas *Apis mellíferas* localizado na região do noroeste do Estado do Ceará.

O soro de leite foi fornecido por um laticínios na região de Maranguape, Ceará e o adjuvante de secagem utilizados, maltodextrina DE 20 foi adquirido em comércio local.

2.1. Preparo do extrato etanólico de própolis

A própolis foram coletadas, limpas para retirada de pedaços de madeira, restos de abelhas mortas e qualquer material estranho, em seguida pesadas e dispersos em etanol 70% permanecendo em infusão (23 °C / 24 h). Depois, foram filtradas à vácuo, centrifugado duas vezes a 4500 rpm / 10 minutos para por fim obter um extrato etanólico de própolis (EEP) de concentração final 0,22g/mL de própolis, segundo Busch et al. (2017), com modificações.

2.2. Obtenção do pó de própolis microencapsulado em soro de leite

Os pós foram preparados via planejamento experimental a fim de obter as maiores capacidade antioxidante e rendimento por aspersão via *spray dryer* do extrato etanólico de própolis. Para a secagem foi utilizado um mini *spray dryer* modelo B-290 da Büchi® com dimensões de 60 x 50 x 110



cm, 48 kg e capacidade máxima de secagem de 1L/h de água. Todos os ensaios foram realizados no Laboratório de Tecnologia Química do IFCE *Campus* Fortaleza.

Antes de se iniciar as secagens, foi realizado o cálculo percentual para elaboração da formulação base, a qual usou uma proporção mássica do soro de leite para o EEP de 60:40, conforme sugerido por Andrade (2013). Maltodextrina e goma arábica foram adicionadas respectivamente, em quantidades de 20% e 10% da massa somada de soro de leite e EEP. A goma arábica foi dispersa em água (~ 20%) a 40°C com auxílio de um agitador mecânico digital. A maltodextrina foi adicionada diretamente ao soro líquido. Todos os componentes foram posteriormente homogeneizados com o EPP em um sistema tipo Ultra-Turrax T16 a 15000 rpm por 5 minutos. A formulação final após mistura apresentou composição conforme relatado na Tabela 1.

Tabela 1 – Percentual em massa dos componentes na formulação base a ser utilizada nos estudos de secagem *spray drying* do extrato etanólico de própolis.

Excipiente	EEP	Soro de leite	Maltodextrina	Goma arábica	Água
Composição	21,7%	32,8%	11,2%	5,6%	28,7

Fonte: Autor (2017).

O planejamento experimental de atomização *spray drying* foi realizado para os parâmetros de temperatura de secagem (temperatura do ar na entrada) e vazão de alimentação (*pump*). O fluxo de ar de secagem de 35 m³.h⁻¹ (taxa de aspiração 100%) e o de ar comprimido de 357 L.h⁻¹ (altura mínima do rotâmetro de 30 mm) foram mantidos constantes durante todos os ensaios. Para a otimização foi selecionado um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) do tipo estrela com três replicatas no ponto central, totalizando 11 ensaios. A Tabela 2 apresenta o domínio das variáveis utilizadas para a obtenção do pó de própolis segundo o planejamento fatorial adotado.

Tabela 2 - Domínio experimental das variáveis estudadas no encapsulamento do extrato de própolis em soro de leite via *spray drying*.

Variáveis independentes	Níveis				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
Temperatura de entrada do ar de secagem (°C)	121,3	130	151	172	180,7
Vazão de alimentação (mL.min ⁻¹)	4,2	5	7	9	9,8

Fonte: Autor (2017).

Os valores adotados nos níveis de planejamento das variáveis independentes se basearam em referência de estudos relatados na literatura (ANDRADE, 2013; BUSCH et al., 2017; DA SILVA et al., 2013a; DA SILVA et al., 2011b; TOSONI; RODRIGUES, 2017) e os limites de utilização apresentados pelo equipamento. O rendimento (%) de elaboração e a capacidade antioxidante (µmols de trolox/g) foram utilizados como respostas experimentais do modelo quadrático de correlação. Os valores obtidos no delineamento experimental foram submetidos à análise estatística de variância (ANOVA) ao nível de significância de 5% ($p < 0,05$).

O rendimento foi calculado segundo a Equação 1 a partir da razão entre a massa dos sólidos presentes no pó coletado ao final da secagem e a massa de sólidos presentes no extrato destinado a secagem.

$$R = \frac{(1 - U_{pó}) \cdot m_{pó}}{(1 - U_{ext.}) \cdot m_{ext}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 1})$$



Onde, R = Rendimento do processo (%); $U_{pó}$ = umidade do pó obtido na secagem (g/g); $U_{ext.}$ = umidade do extrato submetido à secagem (g/g); $m_{pó}$ = massa do pó obtida na secagem (g); $m_{ext.}$ = massa do extrato submetido à secagem (g).

A Tabela 3 apresenta a configuração do planejamento fatorial utilizado na pesquisa.

Tabela 3 – Planejamento experimental com valores codificados e reais para a atomização do extrato de própolis em soro de leite por processo *spray drying*.

Ensaio	Variáveis independentes		$T_{Entrada}$ (°C)	$Q_{alim.}$ (mL.min ⁻¹)
	X_1	X_2		
1	-1	-1	130	5
2	1	-1	172	5
3	-1	1	130	9
4	1	1	172	9
5	-1,41	0	121,3	7
6	1,41	0	180,7	7
7	0	-1,41	151	4,2
8	0	1,41	151	9,8
9	0	0	151	7
10	0	0	151	7
11	0	0	151	7

Fonte: Autor (2017).

2.3. Caracterização física e química do pó de própolis

2.3.1 Umidade

O teor de umidade foi determinada utilizando analisador de umidade modelo ID50 sob temperatura 105°C. O teor de umidade foi obtido ao se atingir 0,05 % de variação por 30 segundos.

2.3.2 Higroscopicidade

A higroscopicidade foi avaliada por meio da pesagem de 1,0 g de pó em placa de Petri previamente tarada a qual foi mantida em dessecador por 90 minutos a 24 °C e 75 % de umidade relativa, conforme Goula e Adamopoulos (2008). A umidade foi conseguida utilizando solução saturada de NaCl. A higroscopicidade foi expressa em quantidade de água absorvida (g)/100g de sólidos.

2.3.3 Solubilidade

Para a determinação de solubilidade 1,0 g da amostra foi dispersa em 100 mL de água destilada sob agitação de 2000 rpm por 5 minutos. Em seguida, a solução foi centrifugada a 3000 rpm por mais 5 minutos. Em seguida 25 mL do sobrenadante foram retirados e transferidos para uma placa de Petri, a qual foi levada à estufa a 105 °C por 5 h. A solubilidade (%) foi calculada a partir das massas de pó antes e após a secagem (CANO-CHAUCA, 2005).



2.3.4 Aglomeração (*grau de caking*)

Nesta análise a amostra seca em estufa a 105°C por 4 h foi resfriada até a temperatura ambiente, sendo em seguida pesada e transferida para uma peneira com abertura de 500 µm sendo agitada por 5 minutos em velocidade média, conforme Goula e Adamopoulos (2008) com modificações. O grau de *caking* foi calculado pela razão entre a massa do pó retido na peneira após agitação (g) e a massa de pó inicial utilizada para o peneiramento (g).

2.3.5 Atividade antioxidante pelo método do radical ABTS⁺

A metodologia descrita por Re et al. (1999) com adaptações de Rufino et al. (2007). Neste método o radical ABTS⁺ é formado a partir da reação do ABTS com persulfato de potássio por 16 h à temperatura ambiente e na ausência de luz. Após esse tempo, a solução é diluída em etanol anidro até a obtenção de uma solução com absorvância de 0,70 nm ($\pm 0,05$) em comprimento de onda de 734 nm. Para as amostras, foram preparados extratos contendo cerca de 1 g do pó de própolis, a qual se adiciona 40 mL de metanol 50%. O sistema é homogeneizado e deixado em repouso por 60 minutos à temperatura ambiente e em seguida centrifugado a 1500 rpm durante 15 minutos, transferindo-se o sobrenadante para um balão volumétrico de 100 mL. A partir do resíduo da primeira extração, realiza-se o mesmo procedimento com 40 mL de acetona a 70%. O sobrenadante do extrato cetônico e posteriormente transferido para o balão volumétrico contendo o extrato metanólico e o volume é aferido a 100 mL com água destilada. A leitura da absorvância a 734 nm é realizada em espectrofotômetro EvolutionTM da Thermo Scientific.

A curva padrão utiliza o antioxidante sintético trolox (6-hidróxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-ácido carboxílico) nas concentrações de 100 a 2000 µM em etanol conforme descrito por Rufino et al. (2007). Por esta metodologia os resultados são expressos em Capacidade (atividade) antioxidante ou Equivalentes de trolox (TEAC), onde um Equivalente de trolox corresponde a um µmol de equivalentes de trolox/g de amostra.

2.4 Espectroscopia no infravermelho (FTIR-ATR)

A análise espectroscópica das amostras foi efetuada diretamente em espectrômetro de infravermelho FTIR-ATR Perkin Elmer Spectrum BX. As amostras foram fixadas em uma superfície de cristal de seleneto de zinco, e submetidas a leitura na região do infravermelho médio no modo de refletância total atenuada (ATR). A área de leitura foi de 700 a 4000 nm e os espectros obtidos em transmitância.

2.5 Tamanho e distribuição de partículas e potencial zeta

O tamanho das partículas e o potencial zeta das amostras em solução foram determinados através de um Nano ZetaSizer Malvern 3600 utilizando um feixe de luz vermelha em comprimento de onda de 633 nm. Na análise as amostras são redispersas em água destilada (0,1%) e deixadas em agitação por 24 horas. As análises foram realizadas em triplicata (PAULA et al., 2011).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do planejamento fatorial para otimização do rendimento e capacidade antioxidante expresso na secagem do extrato de propolis contendo pó soro de leite, maltodextrina e goma arábica como encapsulantes estão apresentados na Tabela 4.



Tabela 4 - Resultados do planejamento fatorial para a atomização *spray drying* da secagem do extrato etanólico de própolis (EEP).

Ensaio	Variáveis independentes		Respostas experimentais	
	T _{Entrada} (°C)	Q _{alim.} (mL.min ⁻¹)	Rendimento (%)	ABTS (μmols trolox.g ⁻¹)
1	130	5	60,87	134,52
2	172	5	51,97	172,91
3	130	9	57,77	188,66
4	172	9	50,87	97,48
5	121,3	7	58,61	147,22
6	180,7	7	59,32	156,41
7	151	4,2	64,23	121,55
8	151	9,8	53,11	128,71
9	151	7	60,97	69,11
10	151	7	63,87	67,76
11	151	7	62,99	62,11

Fonte: Autor (2017).

As maiores concentrações antioxidantes obtidas no planejamento foram observadas nos ensaios 3 (188,66 μmols trolox.g⁻¹ de ±0,07) e 6 (156,41 μmols trolox.g⁻¹ ±0,09). A comparação das porcentagens do rendimento dos pós entre esses estes ensaios (não apresentou diferença significativa, portanto a seleção dos parâmetros foi realizada pela produção do pó de EEP com maior capacidade antioxidantes, correspondente ao ensaio 3.

3.1. Avaliação do rendimento de produção do pó de própolis por *spray drying*

Em geral, os valores de rendimento foram próximos e variaram de 50,8 a 64,2 %. Os pontos centrais do delineamento, identificados como ensaios 9, 10 e 11, com temperatura de entrada 150 °C e vazão de 7 mL/min não diferiram estatisticamente entre si. Resultados para rendimento dentro dessa faixa foram encontrados por Busch et al. (2017), em um estudo de encapsulamento de extrato etanólico de própolis em gomas arábica e vinal, observando-se rendimentos entre 60 a 68%.

A análise de variância (ANOVA) realizada para verificar a significância da regressão mostrou que o modelo obtido não foi adequado para correlacionar o rendimento com a temperatura de entrada e vazão de alimentação. O coeficiente de determinação (R²) encontrado para o modelo foi de apenas 0,6432. Portanto, com base no teste F e na avaliação do coeficiente de determinação, o modelo não foi considerado preditivo.



Tabela 5 – Análise de variância do modelo de regressão para o rendimento do pó de própolis obtido por secagem *spray drying*.

	SQ	GL	QM	F _{calc}	F _{tab} (p-valor)	R ² (%)
Regressão	144,37	5	28,87	1,8	5,05	64,32
Resíduo	80,13	5	16,02			
Falta de ajuste.	75,7	3	25,2	11,4	19,16	
Erro puro	4,4	2	2,2			
Total	224,57	10				

*Significância a 95% de confiança ($p < 0,05$). SQ = soma quadrática; GL = Grau de Liberdade; QM = Média Quadrática. Fonte: Autor (2017).

O efeito estimado indica o quanto cada fator influi na resposta estudada, ou seja, quanto maior o valor em módulo, maior será sua influência. Um efeito positivo indica que o aumento da variável provoca um aumento na resposta, ao contrário, ocorre com um efeito negativo. As respostas para o efeito estimado, erro padrão e a significância das variáveis temperatura e vazão sobre o rendimento do pó de EEP própolis obtido por *spray drying* estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Análise de significância para o rendimento do pó de própolis obtido por secagem *spray drying*.

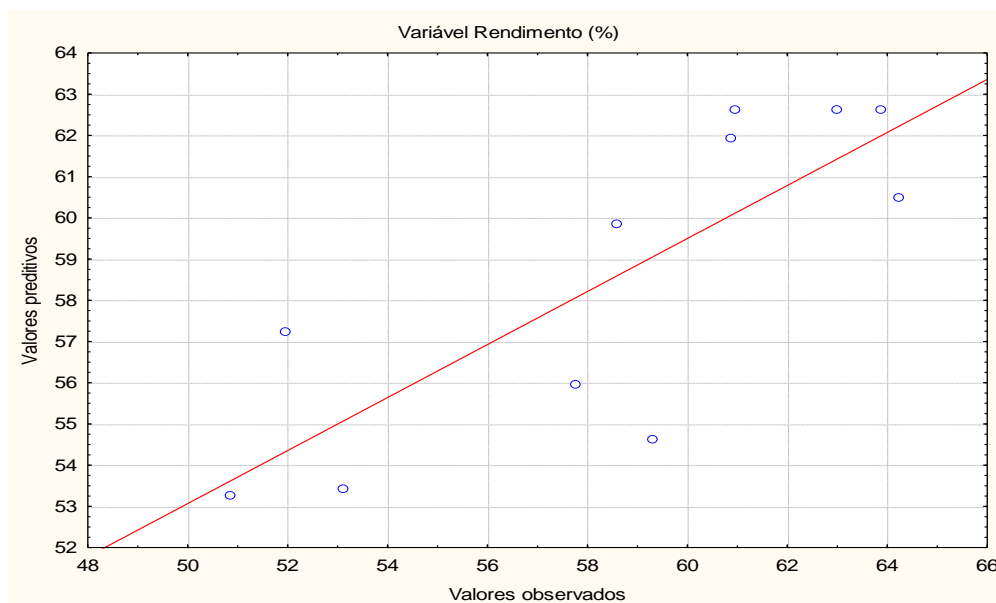
Fator	Efeito estimado	Erro padrão	Significância (p)
Temperatura de entrada (L)	1,6669	1,2028	0,2244
Temperatura de entrada (Q)	-0,0061	0,0038	0,1719
Vazão (L)	6,8558	9,3270	0,4953
Vazão (Q)	-0,7070	0,4208	0,1537
Temperatura de entrada <i>versus</i> Vazão de alimentação (L x Q)	0,0119	0,0477	0,8127

* Significância a 95% de confiança ($p < 0,05$).
Fonte: Autor (2017).

A falta de ajuste foi significativa, confirmando que o modelo não foi preditivo, o que pode ser observado na Figura 2, onde a dispersão dos resultados é considerável.



Figura 2 - Curva preditos *versus* observados do modelo quadrático para o rendimento (%) na obtenção do pó de própolis por atomização *spray drying*.



Fonte: Autor (2017)

3.2. Avaliação da capacidade antioxidante do pó de própolis

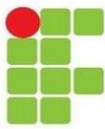
A menor temperatura de entrada (130 °C) e a maior vazão de alimentação (9 mL.min⁻¹) geraram a maior teor capacidade antioxidante (188,66 μmols trolox.g⁻¹ de ± 0,07) para o pó de EEP. Este valor é maior do que o obtido por Reis et al. (2017) nas mesmas condições de extração dos compostos bioativos. Esses autores relataram 71,84 μmol trolox.g⁻¹ em microcápsulas de própolis empregadas para aumentar a estabilidade de armazenamento em carnes de hambúrguer.

Para os efeitos estimados da temperatura de entrada e da vazão de alimentação sobre a capacidade antioxidante apenas os termos quadráticos (Q) de cada variável e a interação entre eles apresentaram significância estatística ao nível de 5% ($p < 0,05$), conforme a Tabela 7.

Tabela 7 - Efeitos estimados para a capacidade antioxidante do pó de própolis obtido por atomização *spray drying*.

Fator	Efeito estimado	Erro padrão	Significância (p)
Temperatura de entrada (L)	-9,9477	9,4357	0,3400
Temperatura de entrada (Q)	90,4561	11,231	0,0004
Vazão (L)	-2,7881	9,4338	0,7794
Vazão (Q)	63,7044	11,2218	0,0024
Temperatura de entrada <i>versus</i> vazão de alimentação (L x Q)	-64,7850	13,3443	0,0046

*Significância a 95% de confiança ($p < 0,05$). Fonte: Autor (2017).



A análise de variância (ANOVA) dos valores obtidos demonstrou que o modelo reduzido apresentou regressão significativa, pois o valor de F_{cal} (37,8) foi superior ao valor tabelado ($F_{\text{tab.}} = 4,35$). O coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,94185, o que indica que o modelo pode ser considerado adequado. As respostas para o efeito estimado, erro padrão e a significância das variáveis temperatura e vazão sobre a capacidade antioxidante do pó de EEP própolis obtido por *spray drying* estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Análise de variância (ANOVA) para a capacidade antioxidante do pó de própolis obtido por secagem *spray drying*.

	SQ	GL	QM	Fcalc	Ftab	R ² (%)
Regressão	17879,18	3	5959,72	37,8	4,35	94,2
Resíduo	1103,86	7	157,69			
Falta de ajuste.	1077,28	5	215,26	15,6	19,30	
Erro puro	27,6	2	13,8			
Total	18983,04	10				

*Significância a 95% de confiança ($p < 0,05$). SQ = soma quadrática; GL = Grau de Liberdade; QM = Média Quadrática. Fonte: Autor (2017).

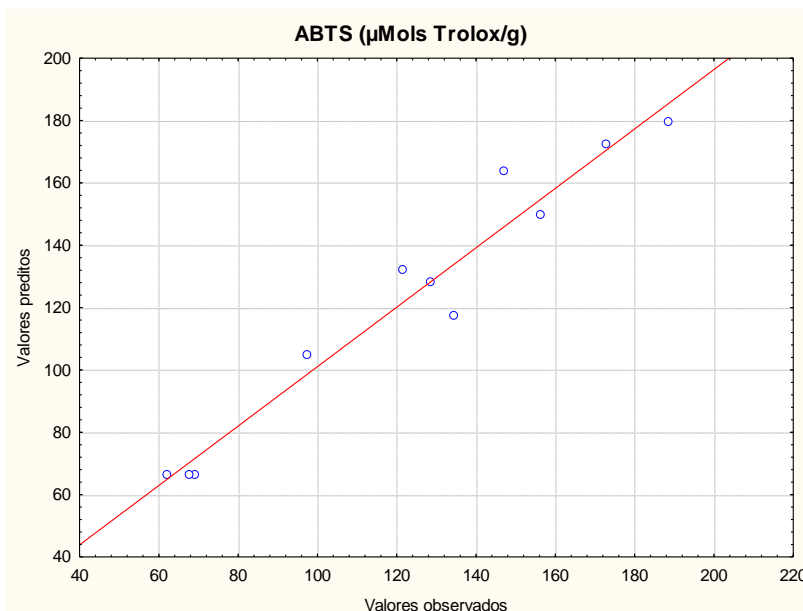
O modelo reduzido proposto para representar a capacidade antioxidante do pó de própolis está descrito na Equação 2.

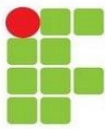
$$CAO (\mu\text{mol trolox.g}^{-1}) = 66,3 + 90,5 x_1^2 + 63,7 x_2^2 - 64,8 x_1 x_2 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde: CAO = capacidade antioxidante; x_1 = temperatura de entrada ($^{\circ}\text{C}$) e x_2 = vazão de alimentação (mL.min^{-1}).

A comparação entre os resultados previstos *versus* resultados observados mostrou baixa dispersão dos dados em torno do modelo, conforme a Figura 3.

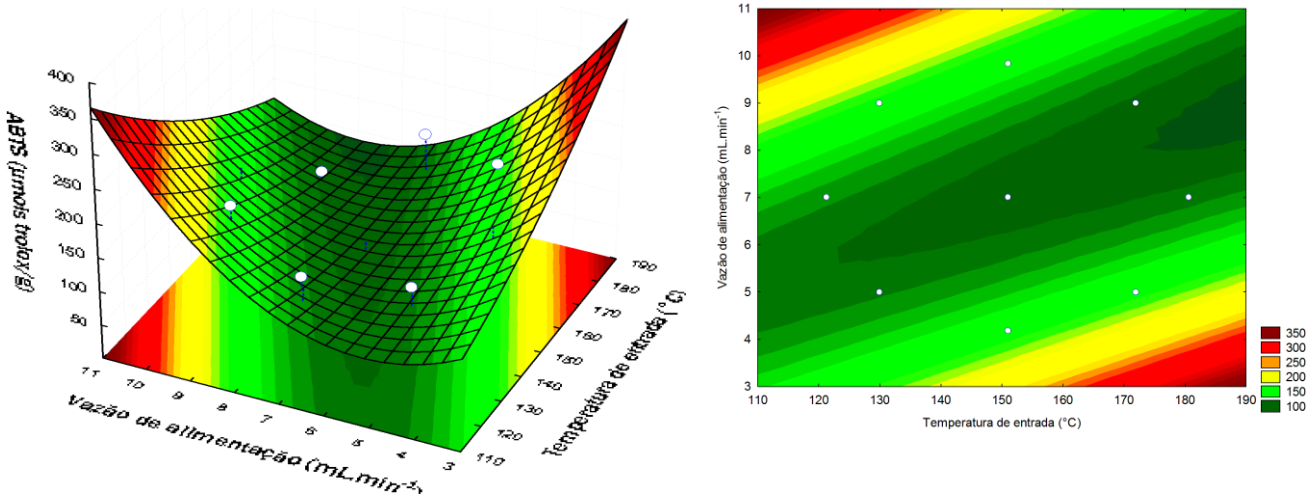
Figura 3 - Curva preditos *versus* observados do modelo quadrático para a capacidade antioxidante na obtenção do pó de própolis por atomização *spray drying*.





Embora o modelo tenha sido significativo não foi possível obter um ponto ótimo a partir da superfície de resposta, conforme pode ser observado na Figura 4.

Figura 4 – Superfícies de resposta para a capacidade antioxidante em função da temperatura de entrada e a vazão de alimentação na obtenção do pó de própolis por atomização *spray drying*.



Desta forma a análise estatística do planejamento não pôde gerar valores críticos que pudessem ser utilizados como condições ótimas de trabalho, sendo, pois escolhidas as condições do ensaio 3: temperatura de entrada de 130 °C e vazão de alimentação de 9 mL.min⁻¹, como aquelas que serão adotadas na produção do própolis encapsulado em soro de leite.

3.3. Caracterização das partículas do pó de própolis encapsulado

3.3.1. Caracterização físico-química

O pó obtido no *spray dryer* (ensaio 3) foi caracterizado quanto ao teor de umidade, higroscopicidade, grau de *caking*, solubilidade, por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), tamanho de partícula e potencial zeta. Os resultados da caracterização físico-química estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Propriedades físico-químicas do pó de própolis obtido por pulverização *spray drier* usando soro de leite, maltodextrina e goma arábica como encapsulantes.

Parâmetros	Umidade (%)	Higroscopicidade (g/100g)	Grau de <i>caking</i> (%)	Solubilidade (%)
130°C, 9 mL.min ⁻¹	5,23±0,2	2,06±0,6	47,1±1,2	84,8±0,05

Fonte: Autor (2017).

O teor de umidade baixo é um dos fatores necessários para garantir a estabilidade e impedir a aglomeração de pós atomizados (DA SILVA et al., 2013). Neste contexto, o valor do teor de umidade encontrado para o pó do EEP encapsulado em soro de leite selecionado (5,23 %) foi similar aos valores encontrados na literatura que garantem uma boa estabilidade do mesmo baseado nesta propriedade.



Busch et al. (2017) e Da Silva et al. (2013) obtiveram resultados entre 1,91% - 2,12% e 9,3% - 12,6%, respectivamente, de umidade para EEP microencapsulado em diferentes matrizes, respectivamente, os quais segundo estes autores estão dentro dos parâmetros recomendados para garantir a estabilidade microbiológica de produtos atomizados.

Márquez et al (2017) ressaltam que os teores de umidade de 3,06% a 6,72% encontradas no extrato de propolis encapsulado em filmes com quitosana foram eficientes na limitação do crescimento de bactérias patogênicas.

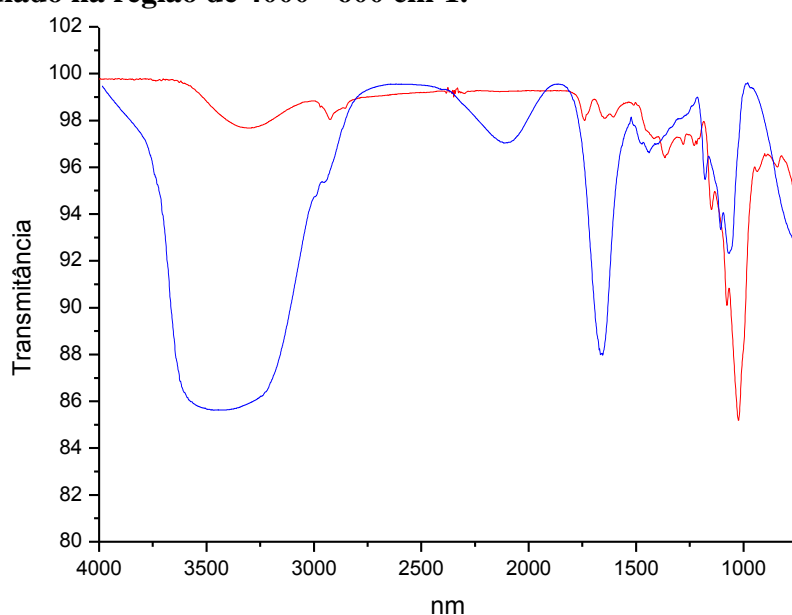
A higroscopicidade (adsorção de água) é um parâmetro crítico de qualidade para o pó de EEP encapsulado, uma vez que a presença de água pode afetar a fluidez do pó e causar perda da capacidade antioxidante. Essa característica está diretamente relacionada ao teor de umidade, ou seja, quanto maior o teor de umidade do pó de EEP, maior será o valor de sua higroscopicidade, afetando a composição, o tipo e o tamanho das microcápsulas (FERRARI; GERMAN; DE AGUIRRE, 2011).

Nesse estudo, a higroscopicidade encontrada no pó do EEP encapsulado em soro de leite foi de 2,06%, parâmetro considerado de baixo valor, provavelmente por estar relacionado ao baixo teor de umidade encontrado. Esse resultado foi menor do que os encontrados nos estudos de Busch et al. (2017) e Da Silva et al. (2011), respectivamente de 8,5% e 13,1%; considerados baixos pelos pesquisadores.

O grau de *caking* e de solubilidade no pó de EEP encapsulado em soro de leite foram respectivamente de 47,12% e 84,78%. Bhusari; Muzaffar e Kumar (2014) relatam que pós com elevada qualidade físico-química apresentam características de baixas higroscopicidade, baixo teor de umidade, baixo grau de aglomeração e alta solubilidade.

A própolis é uma substância resinosa de compostos hidrofílicos e hidrofóbicos que prejudicam sua solubilidade em solventes polares como a água. Essas propriedades indicam que seriam difícil utilizar pó de própolis, especialmente em alimentos, onde a solubilidade em água é quase sempre necessária. Este problema pode ser superado pelo uso de um transportador hidrófilo durante o processo de secagem, como a maltodextrina, que além de possuir alta solubilidade em água, possui boa retenção de compostos bioativos (DA SILVA et al., 2011; FRANCESCHINIS et al., 2015).

3.4. Espectro FTIR-ATR do extrato etanólico de propolis (EEP) e do pó de própolis microencapsulado na região de 4000 - 600 cm^{-1} .



Observa-se uma banda larga em 3316 cm^{-1} devida à vibração de deformação axial de O-H geralmente associado a fenóis ou água adsorvida. Os picos entre 2863 e 2828 cm^{-1} , por sua vez, estão

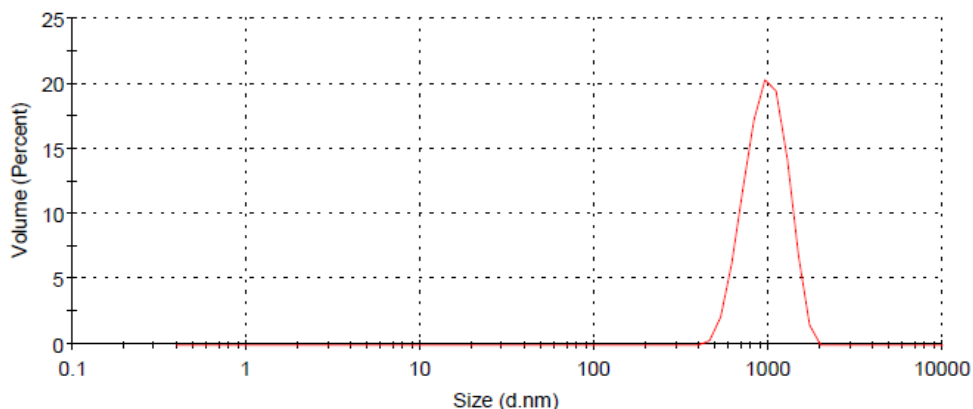


associados a deformações axiais de $-\text{CH}$ e $-\text{CH}_2$ em anéis aromáticos e/ou em longas cadeias carbônicas saturadas. Segundo Rasso et al. (2015) os picos observados entre 1100 e 1600 cm^{-1} são comumente associados a presença de lipídios e flavonóides, incluindo os grupos principais de carboxilatos ($-\text{COO}$) e éter ($-\text{O}-$).

Mot; Silaghi-Dumitrescu e Sârbu (2011) identificaram uma banda a 1515 cm^{-1} e outra a 1630 cm^{-1} como sendo específicas para extratos de própolis, considerado os alongamentos e modos vibracionais dos anéis polifenólicos. A banda a 1515 cm^{-1} corresponde a um modo vibratório aromático, mas tem pouca relação com o comportamento antioxidante, enquanto a banda a 1630 cm^{-1} correlaciona-se com alguns compostos, como os flavonóides, e pode ser usada como parâmetro para medir a capacidade antioxidante.

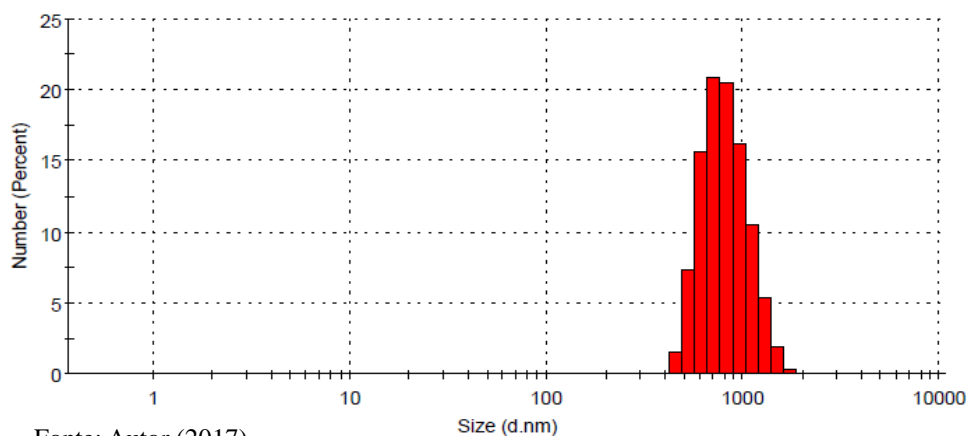
3.5. Tamanho de partículas do pó de própolis encapsulado em soro de leite obtido por aspersão *spray drying*

Distribuição por volume das partículas do pó de própolis encapsulado em soro de leite obtido por aspersão *spray drying*

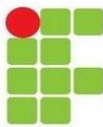


Fonte: Autor (2017).

Distribuição número das partículas do pó de própolis encapsulado em soro de leite obtido por aspersão *spray drying*.



Fonte: Autor (2017).



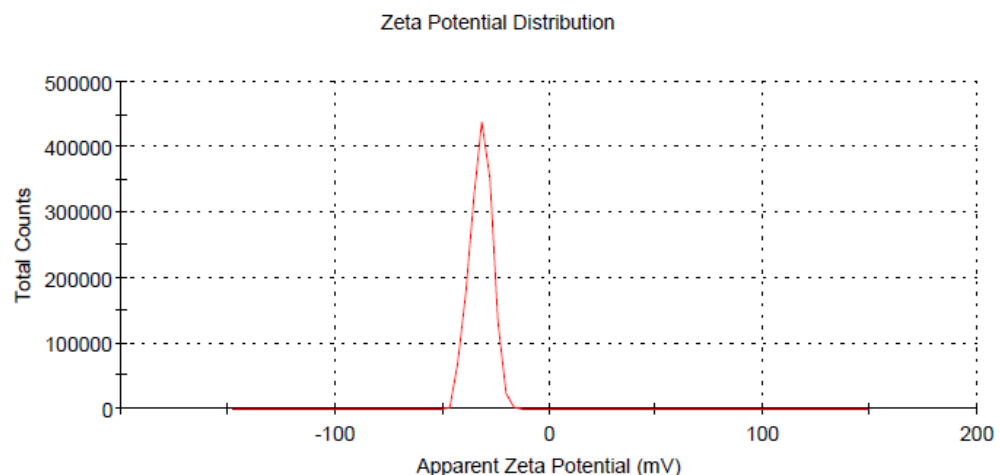
Observa-se que a amostra de pó de própolis apresentou distribuição monomodal com tamanhos de partículas entre 458,7 e 1281 nm. Ong et al. (2017) encontraram índice de polidispersidade em nanopartículas de quitosana-própolis entre 0,225 e 0,573; sugerindo que as mesmas estavam monodispersas.

Shishira et al. (2014) relacionaram o aumento do diâmetro médio da partícula à maior viscosidade do pó que aumenta com a concentração de maltodextrina, criando maiores gotículas e consequentemente formam partículas maiores durante a secagem por pulverização.

Meyagusku (2014) relacionou as melhores nanopartículas àquelas que apresentaram menor diâmetro de partícula e menor índice de polidispersão.

A análise do potencial zeta da amostra de pó de própolis a partir das combinações com os agentes encapsulantes: soro de leite, maltodextrina e goma arábica apresentou valor de - 31,9 mV (Figura 7), o qual se mostrou suficiente alto para evitar a agregação das partículas, como observado por Rassa et al. (2015). O potencial zeta é um indicador da estabilidade; medindo a magnitude da atração de carga ou repulsão entre as partículas. Emulsões que exibem potencial dentro de uma faixa com mais de + 30 mV ou inferior a - 30 mV tendem a serem eletrostaticamente estáveis (PREMIA; SHARMAB, 2017; DA SILVA et al., 2011a) em suas respectivas regiões elétricas.

3.5. Potencial Zeta



O grau de polidispersão observado a pH = 4,65 e densidade de 1,33 g/mL foi de 0,542 e o diâmetro médio foi de 1089 nm (1,089 μm) com distribuição de tamanho de 458,7 a 1106 nm.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

➤ O planejamento experimental possibilitou obter os parâmetros no *spray dryer* para produção do pó de própolis encapsulado em soro de leite com elevadas capacidades antioxidante dentro a formulação testada. Temperatura de entrada 130°C e vazão de alimentação de 9 mL.min⁻¹, os quais produzem pó com 58% de rendimento e elevada capacidade antioxidante.

➤ As características físicas do pó de própolis encapsulado em soro de leite quanto aos teores de umidade, de higroscopicidade, de grau de *caking* e de solubilidade foram similares aos valores encontrados na literatura e foram consideradas favoráveis às suas aplicações.



5. REFERÊNCIAS

ANDRADE, V. H. O. **Utilização do soro de leite bovino no processo de secagem de própolis vermelha em Spray Dryer**. 2013. 63 f. Dissertação (Mestrado em Nutrição) -Faculdade de Nutrição, Programa de Pós Graduação em Nutrição, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2013.

AOAC. **Official methods of analysis of AOAC international**. 17. ed. USA: AOAC International, 1995.

BEIJOCA, M. S. R. **Encapsulamento de extratos de própolis por secagem por atomização e estudos de libertação controlada**. 2014 Dissertação (Mestrado em engenharia alimentar) Instituto Superior de Agronomia, Lisboa 2014.

BUSCH, V. M.; PEREYRA-GONZALEZ, A.; SEGATIN, N.; SANTAGAPITA, P. R.; POKLAR ULRIH, N.; BUERA, M. P. Propolis encapsulation by *spray drying*: characterization and stability. **LWT - Food Science and Technology**, v. 75, p. 227 -235, 2017.

BHUSARI, S.N.; MUZAFFAR, K.; KUMAR, P. Effect of carrier agents on physical and microstructural properties of spray dried tamarind pulp poder. **Powder Technology**, v. 266, p. 354–364, 2014.

BRASIL. Ministério da agricultura pecuária e abastecimento-mapa. Portaria nº53, de 10 de abril de 2013. Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Soro de Leite. **Diário Oficial da União**, Brasília. DF, 10 de Abril de 2013.

CANO-CAUCA, M.; STRINGHETA, P. C.; RAMOS, A. M.; CAL-VIDAL, J. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by *spray drying* and its functional characterization. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 5, p. 420-428, 2005.

COSTA, J. M. G. **Eficiência de diferentes encapsulantes e condições operacionais de secagem por aspersão na produção e aplicação de micropartículas de bioaroma de queijo suíço**. 2013. Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras - UFLA, Lavras, 2013.

DA SILVA, F. C., FONSECA, C. R., ALENCAR, S. M., THOMAZINI, M., BALIEIRO, J. C. C., PITTIA, P. Assessment of production efficiency, physicochemical properties and storage stability of spray-dried propolis, a natural food additive, using gum Arabic and OSA starch-based carrier systems. **Food and Bioproducts Processing**, v. 91, p.28 – 36, 2013b.

DA SILVA, F.C., FAVARO-TRINDADE, C.S., DE ALENCAR, S.M., THOMAZINI, M.; BALIEIRO, J.C.C. Physicochemical properties, antioxidant activity and stability of spray dried propolis. **Journal of Api Product and Api Medical Science**, v. 3. p. 94–100. 2011a.

DI BATTISTA, C. A.; CONSTENLA, D.; RAMÍREZ-RIGO, M. V.; PIÑA, J. The use of arabic gum, maltodextrin and surfactants in the microencapsulation of phytosterols by *spray drying*. **Powder Technology**, v. 286, p. 193 - 201, 2015.



FERRARI, C.C.; GERMAN, S.P.M.; DE AGUIRRE, J.M. Effects of spray-drying conditions on the physicochemical properties of blackberry powder. **Drying Technol.** v. 30, n. 2, p. 154 – 163, 2011

FRANCESCHINIS, L., SALVATORI, D. M., SOSA, N.; SCHEBOR, C. Physical and functional properties of blackberry freeze and spray dried powders. **Drying Technology: An International Journal**, v. 32, p. 197 – 207, 2015.

FUNARI, C. S.; FERRO, V. O. Análises de Própolis. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, SP, v. 26, n. 1, p. 171-178. 2006.

GOULA, A. ADAMOPOULOS, K. Effect of maltodextrina addition during spray dryin of tomato pulp in dehumified air: I. Drying kinetics and recovery. **Drying technology**, v. 26, p. 714 - 725, 2008.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ - IAL. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. **Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos**. 4 ed. Brasília: Ministério da Saúde, 2005.
INSTITUTO ADOLFO LUTZ - IAL. **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos**. 4^a ed., 1^a Ed. Digital, São Paulo: 2008.

MÁRQUEZ, D. G. P. **Utilización de flavonoides en recubrimientos comestibles para la conservación de productos acuícolas**. 2017. Dissertação (mestrado) - Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, 2017.

MEYAGUSKU, V. M. **Desenvolvimento e caracterização de nanopartículas lipídicas sólidas contendo ciprofloxacino**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, UNESP, Araraquara, 2014.

MELO, A. A. M. de; MATSUDA, A. H.; MURADIAN-ALMEIDA, L. B. de. Identidade e qualidade da própolis proveniente de quatro regiões do Brasil. Ver. **Inst. Adolfo Lutz**, v.71. p.540-548. 2012

MOT, A. C.; SILAGHI-DUMITRESCU, R.; SÂRBU, C. Rapid and effective evaluation of the antioxidant capacity of propolis extracts using DPPH bleaching kinetic profiles, FT-IR and UV-Vis spectroscopic data. **Journal of Food Composition and Analysis**. v. 24, p. 516 – 522, 2011)

PAULA, H. C. B.; SOMBRA, F. M.; CAVALCANTE, R. F.; ABREU, F. O. M. S.; PAULA, R. C. M. Preparation and characterization of chitosan/cashew gum beads loaded with *Lippia sidoides* essential oil. **Materials Science and Engineering: C**. v. 31, n. 2, p. 173-178, 2011

PENIM, D. F. L **Microencapsulação de própolis em matrizes de polissacarídeos e estudo de liberação controlada**. 2015 Dissertação (Mestrado em engenharia alimentar) – Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2015

PREMIA, M., SHARMAB, H. K. Effect of different combinations of maltodextrin, gum arabic and whey protein concentrate on the encapsulation behavior and oxidative stability of spray dried drumstick (*Moringa oleifera*) oil. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 105, Part 1, p. 1232 – 1240, 2017.



- RAJABI, H.; GHORBANI, M.; JAFARI, S. M.; MAHOONAK, A. S.; RAJABZADEH, G. Retention of saffron bioactive components by *spray drying* encapsulation using maltodextrin, gum Arabic and gelatin as wall materials. **Food Hydrocolloids**, v. 51, p. 327- 337, 2015.
- RASSU, G.; COSSU, M.; LANGASCO, R.; CARTA, A.; CAVALLI, R.; GIUNCHEDI, P.; GAVINI, E. Propolis as lipid bioactive nano-carrier for topical nasal drug delivery. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 136, p. 908 – 917, 2015.
- RE, ROBERTA; PELEGRINI, NICOLETTA; PROTEGGENTE, ANNA; PANNALA, ANANTH; YANG, MIN; RICE-EVANS, CATHERINE. Antioxidant activity applying and improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 26, n. 9/10, p. 1231 - 1237, 1999.
- REBELLO, F. F. P.; Microencapsulação de ingredientes alimentícios – Revisão. **Revista Agrogeoambiental**, v. 1, n. 3, p. 134-144, 2009.
- REIS, A. S.; DIEDRICH, C.; MOURA, C.; PEREIRA, D.; ALMEIDA, J. F.; SILVA, L. D.; PLATA-OVIEDO, M. S. V.; TAVARES, R. A. W.; CARPES, S. T. Physico-chemical characteristics of microencapsulated propolis co-product extract and its effect on storage stability of burger meat during storage at - 15 °C. **Food Science and Technology**. v 76, p. 306 – 313, 2017.
- RUFINO, MARIA DO S. M.; ALVES, RICARDO E.; BRITO, E. S.; MORAIS, SELENE M. DE.; SAMPAIO, CAROLINE DE G.; JIMÉNEZ, JARA P.; CALIXTO, FULGENCIO D. S. Metodologia Científica: Determinação da Atividade Antioxidante Total em Frutas pela Captura do Radical Livre ABTS⁺. **Comunicado Técnico 128**, Embrapa, 2007.
- SILVA, R. A.; RODRIGUES. E. A.; RIBEIRO, M. C. M; CUSTODIO, A. R; ANDRADE, N. E. D; PEREIRA, W. E. **Características físico-químicas e atividade antimicrobiana de extratos de própolis da Paraíba**, Brasil, Ciência Rural, Paraíba, v.36, n.6, nov-dez, 2006.
- SHISHIRA, M.R.I.; TAIPA, F.S.; AZIZA, N.A.; TALIBA, R.A. Physical Properties of Spray dried Pink Guava (*Psidium guajava*) Powder. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v. 2, p. 74 – 81, 2014.
- TOSONI, S. F.; RODRIGUES, V.C. **Características físico-químicas e antioxidantes de própolis microencapsulada com diferentes tipos de materiais encapsulantes**. 2013. Graduação (Trabalho de conclusão de curso). Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campus Campo Mourão. 2017