

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE TECNOLOGIA E ENGENHARIA DE
ALIMENTOS
CURSO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
CAMPUS CAMPO MOURÃO - PARANÁ

ANA CAROLINE FERRO

**GELATINA COMESTÍVEL UTILIZANDO CURCUMINA
NANOENCAPSULADA COMO CORANTE NATURAL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO
2015

ANA CAROLINE FERRO

**GELATINA COMESTÍVEL UTILIZANDO CURCUMINA
NANOENCAPSULADA COMO CORANTE NATURAL**

Trabalho de conclusão de curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso Superior de Engenharia de Alimentos do Departamento Acadêmico de Alimentos, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, campus Campo Mourão, como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheiro de Alimentos.

CAMPO MOURÃO

2015



TERMO DE APROVAÇÃO

GELATINA COMESTÍVEL UTILIZANDO CURCUMINA NANOENCAPSULADA COMO
CORANTE NATURAL

POR
ANA CAROLINE FERRO

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado em 30 de novembro de 2015 às 10h20min como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Profa. Dr. Odinei Hess Gonçalves
Orientador

Profa. Dra. Angela Maria Gozzo
Co-Orientadora

Alexandre Santa Bárbara Azevedo
Membro da banca

Manuel Salvador Vicente Plata Oviedo
Membro da banca

Aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me guiar e iluminar nos momentos mais difíceis. Por me conceder o melhor em relação aos desejos do meu coração. Sem Ele nada seria possível!

À minha família, minha mãe Laudicéia Ribeiro da Silva Ferro, meu pai Manoel Ferro, meus irmãos Denis Ribeiro Ferro, Leonardo Ferro e a pequena Yasmin Luciane Ferro, pelo suporte, por acreditarem em mim e me apoiarem incondicionalmente nos momentos difíceis.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Odinei Hess Gonçalves, Prof^a. Dr^a. Angela Maria Gozzo e Dr^a Fernanda Vitória Leimann pela confiança no meu trabalho, pela paciência, atenção, apoio e principalmente por terem compartilhado o seu conhecimento comigo. Jamais me esquecerei de vocês e serei eternamente grata às oportunidades que me ofereceram durante a graduação, me proporcionando crescimento profissional e também pessoal.

À UTFPR, aos professores do Departamento Acadêmico de Alimentos e a todos os servidores da universidade, que em conjunto, e nenhum sendo menos importante que o outro, são responsáveis pela minha formação.

Aos professores Dr^a. Maria Josiane Sereia e Dr. Heron Oliveira dos Santos Lima, pela orientação nos projetos de empreendedorismo, que me ajudaram a renovar as ideias e colocar os pés no chão quando necessário.

Aos meus amigos, Caroline, Fernando, Eliza, Grasieli, Lorrany, Renan, Leandro, Stephanie e Túlio, pelo apoio nas horas difíceis e também pelas risadas nos momentos de alegria. Que nossa amizade se perdue por muitos anos e possamos continuar a compartilhar os momentos importantes em nossas vidas.

Aos membros da banca examinadora pelas correções e sugestões apresentadas.

A todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para realização deste trabalho.

Os meus mais sinceros agradecimentos.

Muito obrigada!

“Comece fazendo o necessário, depois faça o que for possível, e finalmente estará fazendo o impossível. ”

(Francisco de Assis)

RESUMO

FERRO, A C. **Gelatina comestível utilizando curcumina nanoencapsulada como corante natural**. 44 f, 2015. Trabalho de conclusão de curso. (Engenharia de Alimentos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2015.

Uma grande variedade de corantes é adicionada em produtos alimentícios de modo a melhorar o aspecto visual original do produto. Como a maior parte dos corantes obtidos a partir de fontes naturais são instáveis e podem facilmente sofrer degradação durante o processamento de alimentos, os corantes sintéticos são amplamente utilizados. A gelatina é uma sobremesa de fácil preparo e com elevado teor protéico, porém, a presença de corantes artificiais tem mostrado efeitos danosos à saúde, principalmente de crianças. Devido à sua coloração amarela intensa, a curcumina, um corante natural, é um candidato para a substituição da tartrazina (corante artificial utilizado na formulação de gelatinas) em escala industrial. A encapsulação da curcumina em materiais biodegradáveis e/ou biocompatíveis se apresenta como uma alternativa promissora para melhorar suas propriedades tecnológicas como baixa solubilidade em água. Nesse sentido, esse trabalho teve como objetivo aplicar curcumina nanoencapsulada como corante natural na formulação de gelatina comestível. Foram avaliadas força do gel e propriedades reológicas das formulações de gelatina com e sem nanopartículas de curcumina. As nanopartículas de curcumina encapsuladas em poli(vinil pirrolidona) apresentaram eficiência de encapsulação em torno de 76%. As formulações de gelatina apresentaram um comportamento não-newtoniano, pseudoplástico e tixotrópico, com diminuição da viscosidade em função do aumento da taxa de cisalhamento. A influência da temperatura nas propriedades se mostraram de grande importância para ambas formulações (com e sem nanopartículas de curcumina), onde, à medida que se aumentou a temperatura houve uma diminuição significativa da histerese. A energia de ativação das amostras variaram entre 53 e 65 kJ/mol. A análise de Bloom apresentou uma diferença significativa nos valores médios de 84,2 e 76,8 g para a gelatina sem e com nanopartículas de curcumina, respectivamente ($p < 0,05$). Foi possível concluir que a adição de curcumina nanoencapsulada é uma alternativa viável para a substituição dos corantes artificiais em gelatina comestível.

Palavras-chaves: Curcumina. Nanopartícula. Gelatina comestível. Corante natural. Poli(Vinil Pirrolidona).

ABSTRACT

FERRO, A C. **Edible gelatin using curcumin nanoparticle as natural colour**. 44 f, 2015. Trabalho de conclusão de curso. (Engenharia de Alimentos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2015.

A wide variety of colouring additives are added to foodstuff in order to improve the original visual appearance of the product. Synthetic additives are widely used since most of the colorants obtained from natural sources are unstable and can easily undergo degradation during food processing. Gelatin is a highly accepted dessert among children and adolescents due to its ease of preparing and high protein content. However, several studies on the effects of artificial colouring in gelatin has shown adverse health effects, especially in children. Because of its intense yellow colour, curcumin, a natural colorant, is a candidate for replacement of tartrazine (an artificial food colouring) on an industrial scale. The encapsulation of curcumin on biodegradable, biocompatible materials appears as a promising alternative to improve their technological properties such as low water solubility. The objective of this work was to use nanoencapsulated curcumin as natural colouring in edible gelatin formulation. Gelatin Bloom and rheological properties of gelatin with and without curcumin were evaluated. Polyvinylpyrrolidone (PVP)-encapsulated curcumin showed encapsulation efficiency of 76%. Gelatin formulations presented non-Newtonian, pseudoplastic and thixotropic behavior, with decreasing viscosity versus increasing shear rate. Temperature influenced gelatin properties since as temperature was increased there was a significant decrease in hysteresis. Activation energy found was between 53 and 65 kJ / mol. Bloom analysis showed a significant difference between average values of 84.2 and 76.8 g for gelatin with and without curcumin, respectively ($p < 0.05$). One may conclude that the addition of nanoparticles curcumin is a promising alternative to replace artificial colouring in edible gelatin.

Keywords: Curcumin. Nanoparticles. Edible gelatin. Natural colour. Poly (Vinyl Pyrrolidone).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Molécula orgânica do corante tartrazina.....	17
Figura 2. Estrutura molecular da curcumina.....	18
Figura 3. Curvas de escoamento de fluidos newtonianos e não newtonianos de propriedades independentes do tempo de cisalhamento.....	22
Figura 4. Fluxograma do processo de obtenção das nanopartículas de curcumina em PVP.....	24
Figura 5. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas PVP-curcumina.....	26
Figura 6. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas PVP-curcumina.....	26
Figura 7. Representação gráfica das médias do Bloom para as amostras sem nanopartículas de curcumina e com nanopartículas de curcumina.....	30
Figura 8. Curva de escoamento da formulação com curcumina nanoencapsulada em diferentes temperaturas.....	31
Figura 9. Índice de comportamento da formulação com curcumina nanoencapsulada em diferentes temperaturas.....	31
Figura 10. Curva de escoamento da formulação sem curcumina em diferentes temperaturas.....	31
Figura 11. Índice de comportamento da formulação sem curcumina em diferentes temperaturas.....	31
Figura 12. Curva de escoamento na temperatura de 25°C para as formulações com e sem curcumina nanoencapsulada.....	32
Figura 13. Índice de comportamento na temperatura de 25°C para as formulações com e sem curcumina nanoencapsulada.....	32
Figura 14. Curva de escoamento na temperatura de 30°C para as formulações com e sem curcumina nanoencapsulada.....	32

Figura 15. Índice de comportamento na temperatura de 30°C para as formulações com e sem curcumina nanoencapsulada.....	32
Figura 16. Curva de escoamento na temperatura de 35°C para as formulações com e sem curcumina nanoencapsulada.....	33
Figura 17. Índice de comportamento na temperatura de 35°C para as formulações com e sem curcumina nanoencapsulada.....	33
Figura 18. Linearização da equação de Arrhenius para a amostra sem curcumina nanoencapsulada.....	36
Figura 19. Linearização da equação de Arrhenius para a amostra com curcumina nanoencapsulada.....	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Modelos Reológicos comumente utilizados em alimentos.....	27
Tabela 2. Valores médios obtidos para o Bloom das amostras sem nanopartículas de curcumina e com nanopartículas de curcumina.....	29
Tabela 3. Valores de n e R^2 para a formulação sem curcumina nanoencapsulada segundo o modelo da Lei da Potência.....	35
Tabela 4. Valores de n e R^2 para a formulação com curcumina nanoencapsulada segundo o modelo da Lei da Potência.....	35
Tabela 5. Linearização da equação de Arrhenius.....	36

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo Geral	15
2.2 Objetivos Específicos	15
3 REVISÃO DE LITERATURA	16
3.1 Corantes alimentares	16
3.2 Tartrazina	16
3.3 Curcumina e a substituição de corantes artificiais por naturais.....	18
3.4 Gelatina comestível.....	19
3.5 Reologia	20
3.5.1 Modelos Reologicos	21
4 MATERIAL E MÉTODOS	23
4.1 Materiais.....	23
4.2 Métodos.....	23
4.2.1. Síntese das nanopartículas contendo curcumina.....	23
4.2.2 Determinação da eficiência de encapsulação	24
4.2.4 Distribuição de tamanhos das nanopartículas.....	25
4.2.5 Formulação da gelatina comestível	26
4.2.6 Análise no texturômetro.....	26
4.2.7 Análise reológica	27
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
5.1 Caracterização das nanopartículas contendo curcumina	28
5.2 Análise do Bloom	29
5.3 Análise Reológica.....	30
6 CONCLUSÕES	38
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39

1 INTRODUÇÃO

O emprego de aditivos é, sem dúvida, uma das mais polêmicas práticas da indústria de alimentos. O termo aditivo de cor pode ser aplicado a qualquer corante, pigmento ou outra substância produzida (corante artificial) ou obtido a partir de uma origem vegetal, animal, mineral ou outra fonte natural, que são capazes de dar cor alimentos, medicamentos ou cosméticos (BERZAS NEVADO et al., 1998). Uma grande variedade de corantes é adicionada em produtos alimentícios de modo a melhorar o aspecto visual original do produto. Entretanto, a maior parte dos corantes obtidos a partir de fontes naturais são instáveis e podem facilmente sofrer degradação durante o processamento de alimentos. Dessa forma, corantes de origem sintética são amplamente utilizados que além de serem mais estáveis, apresentam custo de produção mais baixos quando comparados aos corantes de origem natural.

O corante amarelo tartrazina (INS 102) é um corante orgânico sintético que pode ser encontrado em produtos alimentares como produtos de padaria, produtos lácteos, doces e bebidas. A presença e o conteúdo deste corante deve ser controlada devido à sua nocividade potencial para os seres humanos (SAHRAEI; FARMANY; MORTAZAVI, 2013).

Em relação aos corantes naturais, algumas restrições são encontradas ao seu uso, por estes serem menos estáveis a fatores como, luz, pH, temperatura, oxigênio, entre outros. Assim, a busca por novas formulações que visem a manutenção das propriedades dos corantes naturais tem aparecido como uma ferramenta atrativa à indústria, como a busca pela estabilidade do corante bem como a melhoria de sua solubilidade. Outro ponto que tem chamado a atenção, é o de que as características dos corantes naturais, podem agregar propriedades aos alimentos (PARIZE, 2009).

Devido à sua coloração amarela intensa, a curcumina, um corante natural, é um candidato para a substituição da tartrazina em escala industrial. Ela é um composto fitoquímico de cor amarelo-alaranjada, é uma estrutura polifenólica de baixa massa molar isolada a partir do rizoma do açafrão (*Curcuma longa*). Apesar do crescente interesse da comunidade científica nas propriedades da curcumina, suas aplicações ainda são limitadas devido à sua baixa solubilidade em água e sensibilidade frente a

condições alcalinas, tratamento térmico, luz, íons metálicos, enzimas, ácido ascórbico, dentre outros (LIN et al., 2009; PARAMERA; KONTELES; KARATHANOS, 2011). Segundo Anitha et al. (2011), a curcumina pode ser degradada por hidrólise ácida ou alcalina, oxidação e fotodegradação. A decomposição depende do pH com reações mais rápidas de pH neutro e básico. A curcumina é estável em pH inferior a 6,5 (WANG et al., 1997; PFEIFFER et al., 2003). Diversos estudos têm demonstrado que a curcumina apresenta má absorção, metabolismo e eliminação rápidos, resultando em baixa biodisponibilidade (MISHRA; MOHAMMADA; MISHRA, 2008).

Nesse contexto, a encapsulação da curcumina em materiais biodegradáveis e/ou biocompatíveis se apresenta como uma alternativa promissora para melhorar suas propriedades tecnológicas e substituir os corantes amarelos sintético sem escala industrial. Nanopartículas devem apresentar melhores resultados do que micropartículas pois sua grande área superficial pode potencializar a ação corante, além de serem imperceptíveis durante a sua ingestão (SILVA-BUZANELLO, 2013).

Dentre as sobremesas com elevada aceitação por crianças e adolescente, destaca-se a gelatina, principalmente por ser de fácil preparo, saborosa e apresentar elevado teor protéico. No entanto, a grande maioria apresenta em suas formulações corantes sintéticos como a tartrazina que estão relacionados à incidência urticárias, alergias, eczemas, asma e em que são carcinogênicos, e que inclusive já foram banidos de alguns países da Europa e do Japão (BARBOSA et al, 2013).

O desenvolvimento de um produto com mesmas propriedades físicas, químicas, sensoriais e nutricionais é o grande desafio nesse contexto de estudo. A substituição da tartrazina por curcumina, além de eliminar os riscos de um produto sintético também pode agregar benefícios à saúde.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Aplicar a curcumina nanoencapsulada como corante natural na formulação de gelatina comestível.

2.2 Objetivos Específicos

- Obter nanopartículas poliméricas contendo curcumina;
- Determinar a eficiência de encapsulação e a recuperação percentual de curcumina;
- Formular a gelatina comestível contendo curcumina nanoencapsulada;
- Analisar as características físicas de força do gel da gelatina contendo curcumina nanoencapsulada;
- Analisar os parâmetros reológicos da gelatina com o corante natural contendo curcumina nanoencapsulada.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Corantes alimentares

A cor é associada a muitos aspectos de vida cotidiana, influenciando decisões, incluindo as que envolvem os alimentos. A aparência, aceitabilidade e características sensoriais dos alimentos são todas afetadas pela cor. Embora esses efeitos sejam associações inerentes às características psicológicas, eles interferem na escolha dos produtos. Muitos alimentos industrializados não apresentam cor originalmente e, em outros, a cor natural é alterada ou destruída durante o processamento e/ou estocagem. Com isso, o uso de corantes para suplementar ou realçar a coloração perdida e, principalmente, para aumentar a aceitabilidade do produto frente ao consumidor é um recurso muito utilizado. A idéia de consumo desses produtos dá-se primeiramente pela visão; alimentos coloridos, vistosos, são muito mais atraentes para o consumidor, e essa cor deve-se ao uso de corantes, aditivos que não são totalmente inofensivos (PRADO; GODOY, 2004).

Os corantes artificiais pertencem a uma dessas classes de aditivos alimentares e têm sido objeto de muitas críticas, já que seu uso em muitos alimentos se justifica apenas por questões de hábitos alimentares. Ainda existem diferentes opiniões quanto à inocuidade dos diversos corantes artificiais (PRADO; GODOY, 2003).

3.2 Tartrazina

O corante amarelo tartrazina (Figura 1) é responsável por inúmeros casos de reações alérgicas (asma, bronquite, rinite, dor de cabeça, dentre outros) conforme demonstraram estudos realizados nos Estados Unidos e Europa (BRASIL, 2007) e seu uso deve ser informado no rótulo dos produtos, por determinação da ANVISA no Brasil e nos EUA pelo Food and Drug Administration (FDA). Estima-se que uma em cada 10 mil pessoas apresenta reações a esse corante (BERDICK, 1982). Provavelmente, de 8 a 20% dos consumidores sensíveis à aspirina, são também sensíveis a tartrazina. Entretanto, é um dos corantes mais empregados em alimentos e é permitido em muitos

países, como Canadá, Estados Unidos e União Européia (BERDICK, 1982; DOWNHAM; COLLINS, 2000).

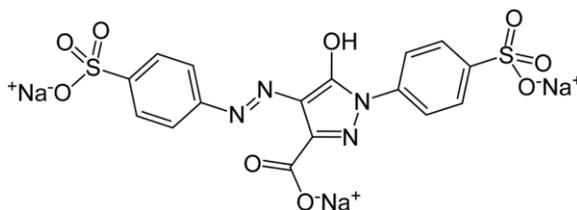


Figura 1. Molécula orgânica do corante Tartrazina.

De acordo com o texto da Consulta Pública nº. 68, em 23 de agosto de 2002, os alimentos que contêm o aditivo tartrazina passam a ter a obrigatoriedade de apresentar no rótulo, de forma clara, visível e destacada, a frase de advertência: *“Este produto contém o corante tartrazina que pode causar reações alérgicas em pessoas sensíveis”*. A inclusão da frase atendia à solicitação do Instituto Brasileiro de Defesa do Consumidor (IDEC) e de órgãos de Defesa do Consumidor Estaduais que encaminharam à Anvisa denúncias referentes a consumidores, em sua maioria crianças, que apresentaram reações alérgicas possivelmente associadas ao consumo de alimentos contendo corantes, especialmente tartrazina (ANVISA, 2007).

Sugimura (1982) demonstrou que a tartrazina apresenta um potencial carcinogênico, alterando o “turn-over” das células durante seu crescimento normal ou no processo de hiperplasia regenerativa, colaborando para a incidência do câncer.

Segundo a revisão de Pinheiro e Abrantes (2012), um estudo realizado no Japão demonstrou ainda que corantes como a tartrazina podem inibir a síntese de tromboxano, além de interferir na coagulação sanguínea. Na França uma revisão sistemática avaliou a segurança do consumo de tartrazina e seus autores alertam para os produtos comercializados com este corante sem a devida rotulagem, que podem acarretar riscos à saúde (ELHKIM et al, 2007).

Já no Brasil, estudo realizado com crianças hiperativas com idade entre 7 e 13 anos demonstrou que 60% apresentavam aumento da hiperatividade quando consumiam alimentos e bebidas coloridos artificialmente. Já o grupo controle, composto por crianças não hiperativas, teve apenas 12% de citações de problemas associados

aos corantes artificiais. Acredita-se que a hiperatividade das crianças pode ser associada a diminuição de Zn e Fe no plasma sanguíneo e consequente aumento destes na urina, quando comparados com crianças do grupo controle. Apenas as crianças hiperativas apresentaram queda nos níveis de Zn plasmático e aumento de Zn na urina após consumir os corantes tartrazina e amarelo crepúsculo. Vinte e três crianças consumiram bebidas contendo tartrazina, destas, 18 aumentaram os níveis de hiperatividade, 16 se tornaram agressivas, 4 violentas, 2 diminuíram seus movimentos, 12 tiveram diminuição da coordenação motora e 8 desenvolveram asma (WARD, 1997).

3.3 Curcumina e a substituição de corantes artificiais por naturais

A curcumina (Figura 2), é um diferuloilmetano, sendo uma molécula lipofílica com grupos fenólicos e duplas ligações conjugadas (SONG et al., 2011). Diversos estudos têm comprovado sua baixa toxicidade intrínseca e grande variedade de efeitos terapêuticos como a sua atividade antioxidante, antiinflamatória, antimicrobiana, propriedades antitumorais, atividade hepato e nefro protetora; efeito sobre células imunitárias (linfócitos T, linfócitos B, macrófagos, células dendríticas e outras) atividade contra o Alzheimer e a AIDS (AGGARWAL; KUMAR; BHARTI, 2003; MAHESHWARI et al., 2006; AGGARWAL et al., 2007; AK e GÜLÇİN, 2008; HATCHER et al., 2008; PARI; TEWAS; ECKEL, 2008; GILDA et al., 2010; ANITHA et al., 2011). Segundo Pari et al. (2008) a curcumina vem sendo estudada segundo suas farmacológicas como anticâncer, anti-inflamatória, antioxidante, antiúlcera, imunomodulador, cicatrização de feridas e neuroproteção.

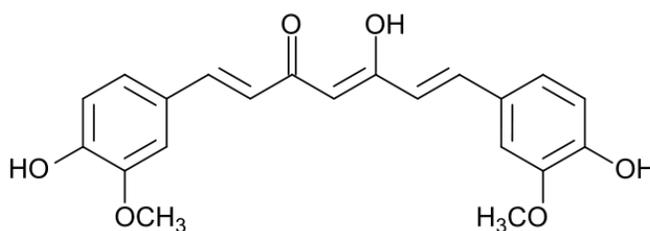


Figura 2. Estrutura molecular da curcumina.

O estudo da substituição dos corantes sintéticos por naturais, eliminando assim problemas ligados a saúde se faz de suma importância, principalmente em produtos que possuem como público alvo as crianças. No que concerne às reações adversas aos aditivos, sabe-se que a população infantil constitui o grupo mais vulnerável. Isto ocorre devido à quantidade ingerida ser maior, em relação ao peso corporal, na criança do que no adulto. Além disso, as crianças encontram-se em um período de alto metabolismo e desenvolvimento de suas defesas naturais e não apresentam capacidade de auto-controle no consumo de alimentos ricos em aditivos (POLÔNIO, 2002; SHILS; OLSON; SHIKE, 2003).

3.4 Gelatina comestível

A gelatina é uma proteína derivada da hidrólise parcial do colágeno com a capacidade de formar um gel quando misturada com água. Trata-se de um polímero anfotérico, que lhe confere um equilíbrio dinâmico associado à neutralização das soluções de gelatina (Xing *et al.* 2004). É utilizada em diversas áreas devido às suas propriedades mecânicas e origem biológica natural (IAWAMOTO *et al.* 2002).

Apesar de ser uma sobremesa muito consumida por crianças, segundo a Pro Teste (Associação Brasileira de Defesa do Consumidor) a gelatina não deveria fazer parte da alimentação infantil, posição tomada após avaliar 11 pós para preparo do produto e detectar o excesso de açúcar e presença de corantes artificiais como, por exemplo, o amarelo tartrazina.

A utilização de corantes artificiais em alimentos voltados ao público infantil vindo sendo questionada cada vez mais devido a seus efeitos adversos que este corante pode provocar na saúde humana.

A força Bloom é uma das principais propriedades da gelatina (GILSENAN; ROSS-MURPHY, 2001) e é dependente das ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os grupos hidroxila livres de aminoácidos, do tamanho das cadeias de proteína, da concentração e distribuição de peso molecular de a gelatina (ARNESEN; GILDBERG, 2002) (MUYONGA; COLE; DUODU, 2004). A força da gelatina comercial tem sido relatada variar de 100 a 300 g, no entanto, com valores de gelatina de 250-260 g é o mais preferido (HOLZER, 1996).

Dessa forma, tendo em vista a necessidade de se substituir corantes sintéticos artificiais por naturais, a utilização de curcumina encapsulada em gelatinas se apresenta como uma alternativa viável, principalmente por a gelatina ser um alimento que atinge principalmente o público infantil.

3.5 Reologia

Reologia é o estudo da relação que existe entre as forças externas que atuam sobre um corpo e a deformação ou escoamento que as mesmas produzem (STEFFE, 1996). A importância do estudo desta relação se justifica pelo fato de que diferentes materiais respondem de forma diferente às forças externas a que são submetidos.

Segundo Steffe (1992), em materiais que exibem apenas características de líquidos, o conhecimento da viscosidade aparente é suficiente para caracterizar o desempenho do fluido em muitas aplicações industriais, entre elas, as unidades de bombeamento e homogeneização. Entretanto, muitos fluidos alimentícios se comportam como materiais viscoelásticos e somente a viscosidade aparente não é suficiente para caracterizar o fluido devido à maior complexidade de seu rearranjo molecular depois de submetido a uma deformação. Nestes casos, além da parcela viscosa, o comportamento elástico deve ser considerado.

Os fluidos newtonianos são aqueles que apresentam uma proporcionalidade direta entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação. Nestes fluidos, a viscosidade é independente da taxa de deformação e da tensão de cisalhamento, dependendo apenas da composição e da temperatura, e o escoamento se inicia assim que a tensão é aplicada. Já aqueles que não possuem um comportamento linear na tensão de cisalhamento versus a taxa de deformação ou não passam pela origem são classificados como não newtonianos (BARNES, 1989).

Fluidos pseudoplásticos são misturas contendo substâncias que, em repouso, apresentam suas moléculas em um estado desordenado, e em elevadas velocidades de cisalhamento, as moléculas ficam aproximadamente alinhadas, diminuindo a viscosidade aparente. E quanto maior essa força, maior será a ordenação e, conseqüentemente, menor será a viscosidade aparente (GOZZO, 2003).

3.5.1 Modelos Reológicos

A descrição do comportamento reológico dos materiais é feita através de modelos que relacionam a dependência da tensão de cisalhamento com a taxa de deformação. Dentre os modelos matemáticos existentes, alguns dos mais aplicados para sistemas de fluidos de perfuração são: Plástico de Bingham, Herschel-Bulkley, Casson e Ostwald-de Waele (Lei de Potência).

- Plásticos de Bingham: Estes tipos de fluidos requerem a aplicação de uma tensão de cisalhamento mínima inicial, denominado de limite de escoamento, para que haja alguma deformação cisalhante.
- Herschel-Bulkley: Também conhecido como fluido de potência com limite de escoamento ou fluido de potência modificado. Este tipo de fluido também necessita de uma tensão inicial para começar a escoar. Entretanto, a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação não é linear. Esta relação depende do expoente adimensional n , característico para cada fluido e depende de três parâmetros reológicos: o limite de escoamento τ_0 , índice de fluxo n e o índice de consistência K .
- Modelo de Casson: É comumente utilizado para descrever o comportamento de substâncias como sangue, iogurte e purê de tomate ou quando se deseja estudar a viscosidade de fluidos escoando através de orifícios ou por jatos de broca.
- Lei da Potência: Representa a lei da viscosidade de Newton quando $n=1$ e $K = \mu$. Dessa forma, o desvio de “ n ” da unidade indica o grau de desvio do comportamento newtoniano, sendo que, se $n < 1$ o comportamento é pseudoplástico e, se $n > 1$, dilatante.

A Figura 3 ilustra o comportamento reológico do fluido newtoniano e dos fluidos não newtonianos independentes do tempo.

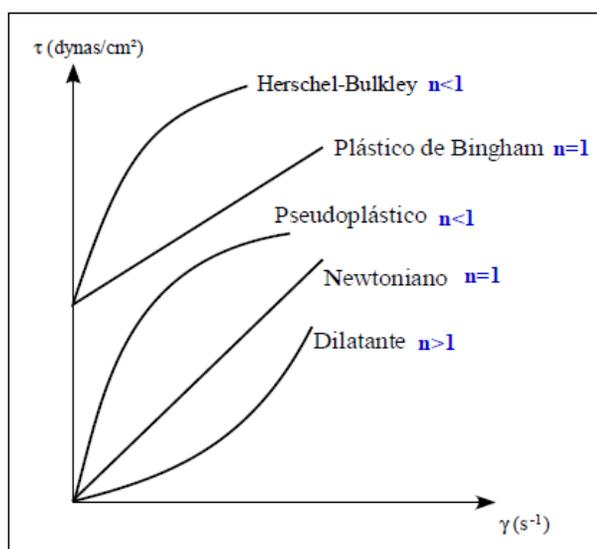


Figura 3. Curvas de escoamento de fluidos newtonianos e não newtonianos de propriedades independentes do tempo de cisalhamento (Baseado em Skelland, 1967)

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para a elaboração das nanopartículas e formulações de gelatina foram utilizados: polivinilpirrolidona (PVP), etanol (Neon, 99,5%) e água destilada, como encapsulante. Curcumina (Sigma-Aldrich, 99%) foi utilizada conforme recebida. Sacarose, gelatina bovina (comercial sem sabor – Dr. Oetker), aroma abacaxi, citrato de sódio (ProQuimios, 99%), ácido cítrico, cloreto de sódio (Êxodo Científica, 99%) e carbonato de cálcio (Fmaia, 99%) foram utilizados na formulação da gelatina comestível.

4.2 Métodos

4.2.1. Síntese das nanopartículas contendo curcumina

As nanopartículas foram produzidas por meio da técnica de nanoprecipitação por adição de não solvente, conforme Yen et al. (2010) com algumas adaptações. Poli(vinil pirrolidona) (PVP, 300 mg) foi dissolvido em água destilada (75 mL). Separadamente, curcumina (50 mg) foi dissolvida em etanol absoluto (25 mL), sendo que esta solução foi adicionada rapidamente na solução aquosa de PVP, sob agitação (22.000 rpm, Ultraturax Ika, modelo T25). Após 25 minutos de agitação, o recipiente contendo a dispersão de nanopartículas foi levado a um banho termostático para evaporar o etanol (40°C por 4 dias) e, então, as nanopartículas foram liofilizadas. A Figura 4 apresenta o fluxograma da obtenção das nanopartículas.

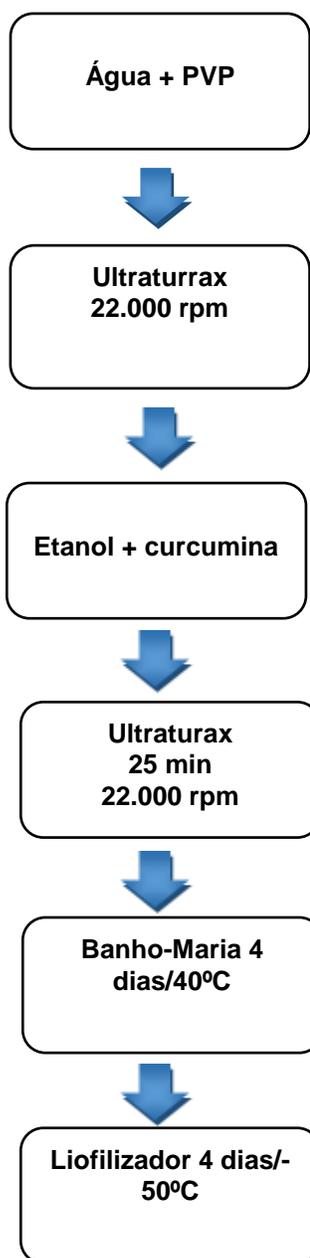


Figura 4. Fluxograma do processo de obtenção das nanopartículas de curcumina em PVP.

4.2.2 Determinação da eficiência de encapsulação

A quantidade total de curcumina presente na dispersão de nanopartículas ($[curc]_{real}$, Equação 1) foi determinada pelo seguinte procedimento: aproximadamente 5 mg de nanopartículas liofilizadas foram dissolvidas em 10 mL de metanol em balão volumétrico, sendo então pipetado 1 mL dessa solução que foi novamente avolumada

com metanol para 10 mL. As amostras foram filtradas (Millipore, 0,45 mm), a absorbância a 427 nm foi determinada por espectroscopia UV-Vis (OceanOptics, USB650) e comparada com uma curva de calibração (construída em triplicata). Para determinar a quantidade de curcumina efetivamente incorporada nas nanopartículas, aproximadamente 9,3 mg de nanopartículas liofilizadas foram redispersas em 2 mL de água destilada. Uma alíquota de 500 μ L foi transferida para um tubo eppendorf com filtros Amicon® (100 KDa) e centrifugadas (14.500 rpm, 30 minutos, Mini Spin Plus Eppendorf). As alíquotas foram diluídas em 500 μ L de metanol e a absorbância a 427nm foi determinada em triplicata por espectroscopia UV-Vis. A eficiência de encapsulação foi calculada de acordo com a Equação 2.

$$EE (\%) = \left(\frac{[cur]_{real} - [cur]_{n\grave{a}o\ encapsulada}}{[cur]_{real}} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

$$Recupera\c{c}\tilde{a}o (\%) = \frac{[curcumina]_{real}}{[curcumina]_{inicial}} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

Na equação 1, $[cur]_{real}$ é a concentração de curcumina total presente na dispersão e $[cur]_{n\grave{a}o\ encapsulada}$ é a concentração de curcumina que não foi encapsulada.

4.2.4 Distribuição de tamanhos das nanopartículas

O diâmetro médio (D) e índice de polidispersão (IPD) das nanopartículas foram determinados por medidas do diâmetro das nanopartículas nas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão. O IPD é adimensional e é frequentemente utilizado como uma medida indireta do alargamento da curva de distribuição dos tamanhos. Assumindo uma distribuição de tamanho unimodal Gaussiana das nanopartículas, o PDI refere-se ao desvio padrão (σ) e a D de acordo com a Equação 2. Assim, valores maiores de PDI indicam distribuição de tamanhos mais largas.

$$PDI = \frac{\sigma^2}{D^2} \quad (\text{Eq. 3})$$

4.2.5 Formulação da gelatina comestível

Foram desenvolvidas duas formulações de gelatina contendo 3,75 g de gelatina, 18,75 g de sacarose, 0,2425 g de aroma, 0,2350 g de citrato de sódio (regulador de acidez), 0,0800 g de ácido cítrico (acidulante), 0,0500 g de cloreto de sódio, 0,0125 g de carbonato de cálcio (antiúmectante). Para a análise do bloom da gelatina foi utilizado 0,0050g de curcumina nanoencapsulada, enquanto que para a análise reológica 0,0155g de curcumina nanoencapsulada. A gelatina comestível em pó foi formulada de acordo com dados apresentados por Gonzalez-Mira et al. (2010).

As formulações de gelatina em pó foram preparadas a partir da dissolução de todos os ingredientes previamente pesados, exceto pela curcumina, em 63 mL de água a 80°C. Em seguida fez-se a adição da curcumina, seguido da adição de 62 mL de água fria (25°C). Após completa mistura (5 minutos), triplicatas de 40 mL de cada formulação foram acondicionadas em recipiente plástico e submetidas à refrigeração até a geleificação por 17 horas.

4.2.6 Análise no texturômetro

As formulações de gelatina foram preparadas e as análises realizadas somente após 17 horas de refrigeração à 10°C, segundo AOAC (Official Methods of Analysis) para análise de Bloom. A leitura foi realizada no texturômetro (Stable Micro Systems, TA.XT) com uma perfuração de 4 mm e velocidade de 1 mm/s. O Bloom da gelatina é realizado através do cálculo da força de penetração na gelatina, e é dado em gramas. Realizou-se análise estatística no programa Statística 7.0 ao nível de significância de 5%.

4.2.7 Análise reológica

Para a análise reológica (Reômetro DVIII+, Brookfield), a rampa de escoamento (subida e descida de maneira a observar a presença de histerese na amostra) foi o teste escolhido para análise, utilizando o probe-spindle SP18, definido de acordo com as características viscosas do sistema. A partir das taxas de deformação obtidas da descida da rampa, plotaram-se as curvas de escoamento para cada amostra, com base nos valores da viscosidade aparente (η) e da tensão de cisalhamento (τ) adquiridos em função das taxas de deformação ($\dot{\gamma}$).

As análises foram realizadas em triplicata e tiveram seus resultados plotados e modelados no *software* Origin 7.0, através do ajuste matemático dos dados. Os dados foram submetidos aos modelos matemáticos conforme Tabela 2. As leituras foram realizadas em três temperaturas diferente, 25°C, 30°C e 35°C. Esses valores de temperatura foram fixados uma vez que foram as condições onde as formulações apresentaram um melhor comportamento reológico.

Tabela 1. Modelos Reológicos comumente utilizados em alimentos.

Modelo	Equação
Lei da Potência	$\tau = \eta \times \dot{\gamma}^n \quad (4)$
Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_0 + K \times \dot{\gamma}^n \quad (5)$
Casson	$\tau^{\frac{1}{2}} = \tau_0 + K \times \dot{\gamma}^{\frac{1}{2}} \quad (6)$
Mizrahi-Berk	$\sqrt{\tau_0 + K \times \dot{\gamma}^n} \quad (7)$
Arrhenius	$\eta = K \times e^{\frac{E}{R \times T}} \quad (8)$

Onde: η = viscosidade aparente (mPa.s), τ = tensão de cisalhamento (N/m²), $\dot{\gamma}$ = taxa de deformação(s⁻¹), K= coeficiente de consistência (Pa.s⁻¹), n= índice de comportamento (adimensional).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização das nanopartículas contendo curcumina

As Figuras 5 e 6 apresentam imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de PVP-curcumina.

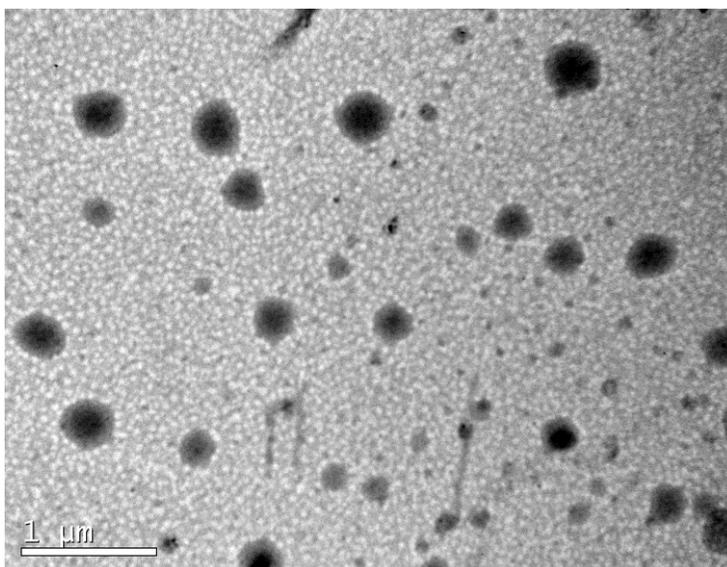


Figura 5 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão das nanopartículas PVP-Curcumina.

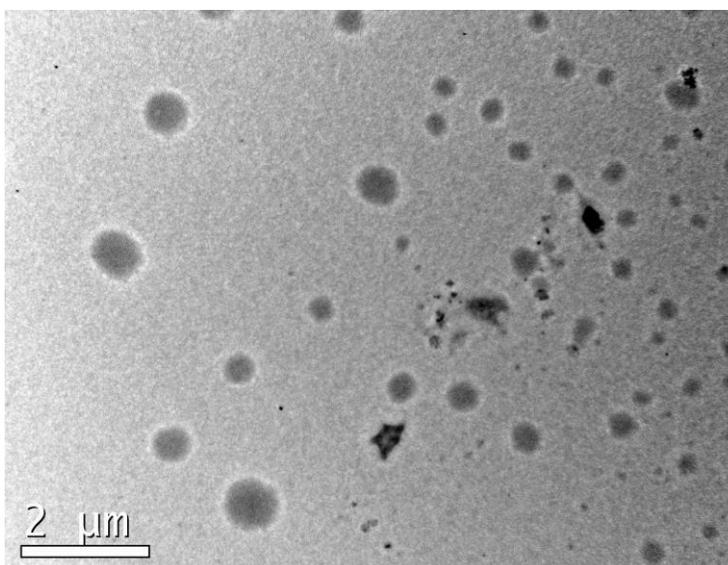


Figura 6 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão das nanopartículas PVP-Curcumina.

A eficiência de encapsulação foi determinada apresentando o valor de $(76 \pm 3) \%$, enquanto os valores de diâmetro médio e IPD encontrados foram de 341 nm e 0,18, respectivamente. Os altos valores de eficiência de encapsulação obtidos já eram esperados devido à alta hidrofobicidade da curcumina. Yen et al. (2010) produziram nanopartículas de curcumina encapsuladas em poli (vinil pirrolidona) (PVP) também pela técnica de nanoprecipitação. Os autores encontraram valores de diâmetro de partícula por volta de 143 nm e de polidispersão 0,19 e sua eficiência em 99,93%, indicando uma alta afinidade entre a curcumina e o PVP. Feng et al. (2012) encapsularam curcumina em poli (ϵ -caprolactona)-co-poli (etilenoglicol) pela técnica de evaporação do solvente, obteve resultados de diâmetro de partícula por volta de 56 nm a 62 e de polidispersão 2,5 a 2,6, sua eficiência de encapsulação por volta de 94,3% a 95,5%. Khan e Rathod (2014) produziram nanopartículas de curcumina pela técnica de nanoprecipitação e como polímero o PVP obtendo tamanhos de partícula em torno de 180 nm a 220 nm. Silva-Buzanello et al. (2015) encapsularam curcumina em nanopartículas de poli(L-ácido lático) e encontraram eficiências de encapsulação entre 98 e 67%, dependendo da quantidade inicial de curcumina adicionada. Thorat e Dalvi (2014) avaliaram a morfologia de partículas de curcumina utilizando como estabilizantes PVP, albumina de soro bovino, lauriel sulfato de sódio e Tween 80 e concluíram que o PVP foi o mais eficiente em produzir partículas esféricas e de tamanhos nanométricos (50-80 nm).

5.2 Análise do Bloom

A Tabela 2 e a Figura 7 apresentam os valores de Bloom para as formulações de gelatina comestível contendo ou não contendo curcumina.

Tabela 2. Valores médios obtidos para o Bloom das amostras sem nanopartículas de curcumina e com nanopartículas de curcumina.

	Sem corante	Com corante
Bloom (g)	84,20 ^a \pm 5,82	76,88 ^b \pm 6,87

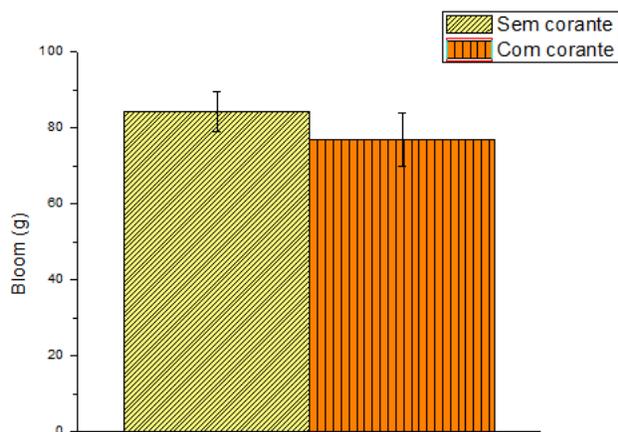


Figura 7. Representação gráfica das médias do Bloom para as amostras sem nanopartículas de curcumina e com nanopartículas de curcumina.

As amostras sem e com corante apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) na análise de força do gel. Os resultados de Bloom de cada amostra foi realizado em triplicata.

O valor de Bloom para as amostras sem corante foram superiores as amostras sem corante, isso nos leva a concluir que a adição de curcumina nanoencapsulada interferiu nas propriedades físicas de textura da gelatina. A formulação sem curcumina apresentou uma média de Bloom de 84,20g e a com corante de 76,88g, podendo ser classificadas como gelatinas de baixo Bloom (GELATIN MANUFACTURERS INSTITUTE OF AMERICA, 2012). A análise do Bloom da gelatina pura, realizada segundo metodologia da AOAC permitiu caracterizá-la com um alto valor de Bloom, uma média de 310g. É possível observar uma diminuição da gelatina pura em relação a mesma aplicada no sistema que engloba sacarose e outros aditivos.

5.3 Análise Reológica

As curvas de escoamento das formulações de gelatina comestível contendo ou não contendo curcumina são apresentadas nas Figuras 8 a 17.

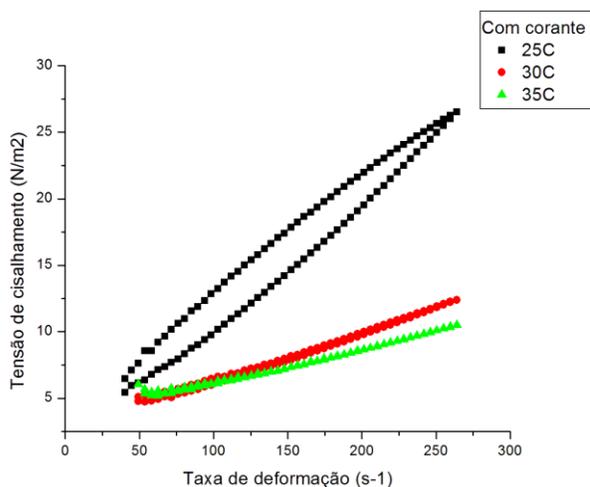


Figura 8. Curva de escoamento da formulação com curcumina nanoencapsulada em diferentes temperaturas.

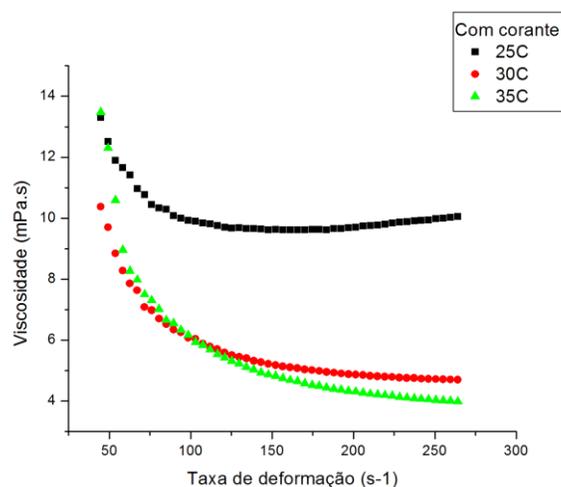


Figura 9. Índice de comportamento da formulação com curcumina nanoencapsulada em diferentes temperaturas.

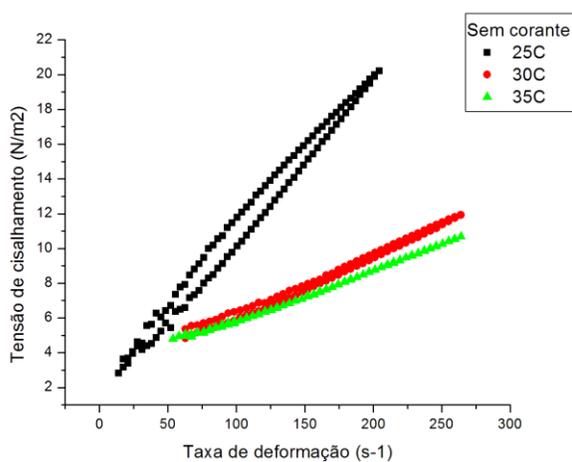


Figura 10. Curva de escoamento da formulação sem curcumina em diferentes temperaturas.

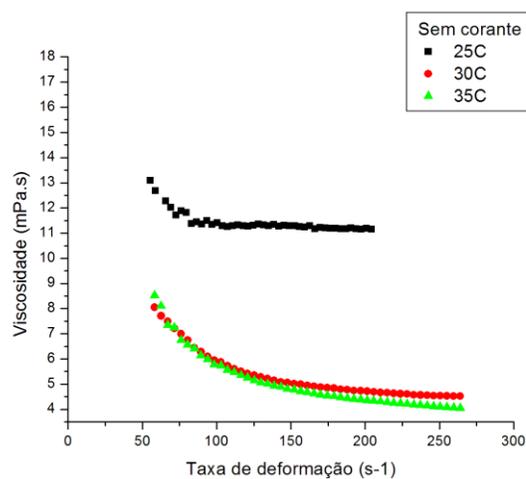


Figura 11. Índice de comportamento da formulação sem curcumina em diferentes temperaturas.

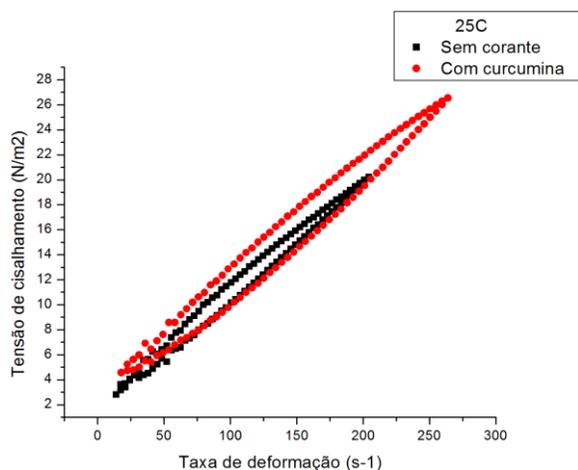


Figura 12. Curva de escoamento na temperatura de 25°C para as formulações com e sem curcumina nanoencapsulada.

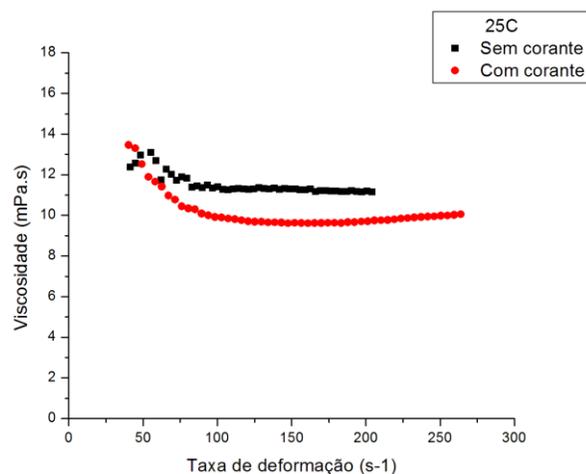


Figura 13 Índice de comportamento na temperatura de 25°C para as formulações com e sem curcumina nanoencapsulada.

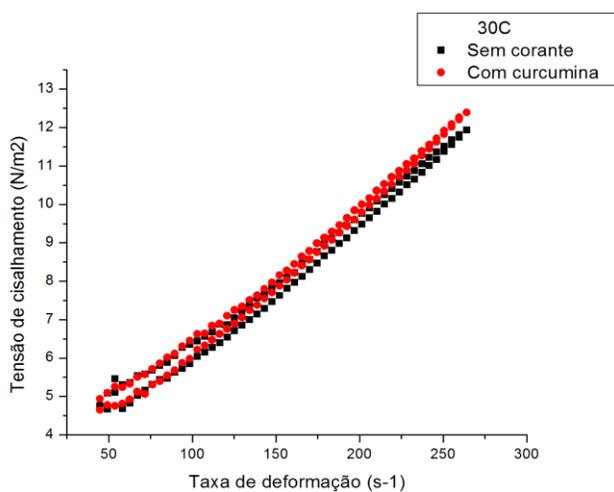


Figura 14. Curva de escoamento na temperatura de 30°C para as formulações com e sem curcumina nanoencapsulada.

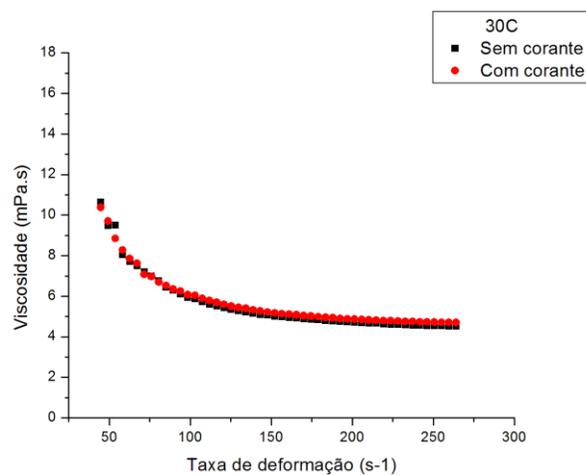


Figura 15. Índice de comportamento na temperatura de 30°C para as formulações com e sem curcumina nanoencapsulada.

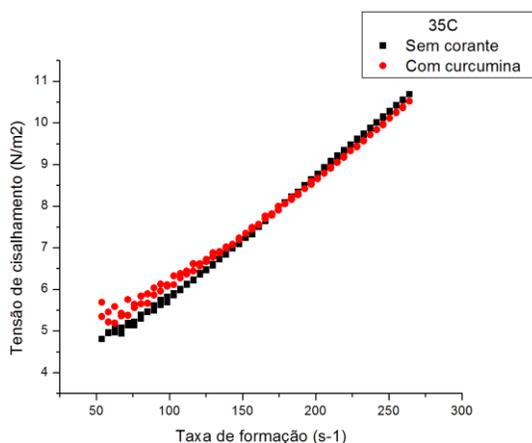


Figura 16. Curva de escoamento na temperatura de 35°C para as formulações com e sem curcumina nanoencapsulada.

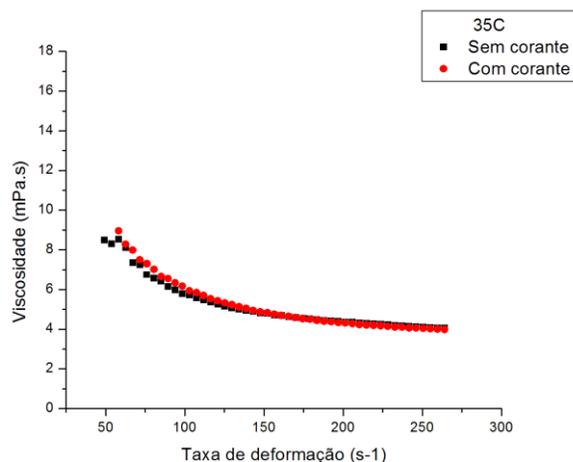


Figura 17. Índice de comportamento na temperatura de 35°C para as formulações com e sem curcumina nanoencapsulada.

As formulações contendo ou não curcumina apresentaram comportamento não-newtoniano e pseudoplástico (Figuras 9 e 11), uma vez que houve diminuição da viscosidade em função do aumento da taxa de deformação aplicada (STEFFE, 1994). Ao analisar o índice de comportamento das amostras com e sem a curcumina nanoencapsulada, pode-se observar tal comportamento em todas as temperaturas, conforme as Figuras 13, 15 e 17. De acordo com HOLDSWORTH, citado por Gozzo (2013), isso pode ser explicado pela modificação da estrutura de cadeias longas das moléculas conforme se aumenta o gradiente de velocidade. Estas cadeias tendem a se alinhar paralelamente às linhas de corrente diminuindo a resistência do escoamento.

Entretanto é possível se observar nas Figuras 8 e 10 que com o aumento da temperatura as amostras tendem a não apresentar histerese. O fenômeno de histerese é descrito pela diferença de tensão e viscosidade entre as curvas de taxa ascendente e descendente, e é resultado da quebra do gel, podendo ser quantificado como a área entre as curvas de fluxo (GOZZO, 2013).

Nas Figuras 9 e 11 observa-se que a viscosidade de ambas amostras à temperatura de 25°C apresentou um decréscimo com uma tendência a uma curva assintótica. Mesmo com esse decréscimo, na temperatura de 25°C a gelatina apresentou uma maior viscosidade em relação as outras temperaturas. Esse

comportamento já era esperado, pois a medida que ocorre a diminuição da temperatura a gelatina tende a formar sua estrutura em gel, cada vez mais rígido. Esse fenômeno impediu analisar as amostras em temperaturas inferiores à 25°C.

A caracterização da amostra de maneira a conhecer se ela possui um comportamento de histerese é muito importante para a indústria de alimentos. Uma vez que ocorra a histerese com a amostra, dificilmente ela irá retornar às suas propriedades iniciais. A partir das figuras 11, 13 e 15 vemos que ambas as amostras apresentam histerese na temperatura de 25°C, porém nas temperaturas de 30°C e 35°C isso só se mostrou para baixos valores de taxa de deformação e com uma menor tendência. Isso nos mostra que a amostra possui grande sensibilidade à temperatura, sendo que este fator deverá ter uma maior atenção no momento em que será necessário se trabalhar com grandes variações da mesma. Fluidos que apresentam curva de histerese podem também ser classificados como tixotrópicos ou reopéticos, dependendo de como a viscosidade aparente irá variar de acordo com o tempo de aplicação da tensão de cisalhamento.

Ambas as formulações apresentaram uma diminuição da viscosidade com o tempo, permitindo lhes atribuir um comportamento tixotrópico. Quanto maior a área compreendida entre as curvas maior o efeito tixotrópico, dessa forma podemos concluir que com o aumento da temperatura de ambas as amostras elas apresentaram uma tendência a perder esse efeito.

Tanto a amostra sem corante como a com curcumina nanoencapsulada apresentaram um comportamento reológico de maneira geral bem similar. Isso nos permite observar que a adição do corante não causou interferência nas propriedades normais da gelatina, exceto a 25 °C. É possível observar na Figura 12 que em temperaturas menores ($T=25^{\circ}\text{C}$) a influência da curcumina e a presença de histerese são mais evidentes. Nota-se, também, que a adição do corante nanoencapsulado interfere nas ligações cruzadas da gelatina, diminuindo sua viscosidade e possibilitando leituras em maiores taxas de deformação, este comportamento será confirmado nas análises de Bloom (item 5.2). Nas temperaturas mais elevadas (Figura 14 e 16), esta tendência não foi verificada, provavelmente porque nestas o gel se apresenta bem mais

fraco e a influência da curcumina nanoencapsulada nas ligações moleculares não é sentida pelo equipamento.

Os quatro modelos reológicos (Tabela 1) foram ajustados às curvas ascendentes de fluxo e de viscosidade das amostras de gelatina. Os valores dos coeficientes de regressão (R^2) e índice de comportamento (n) para o modelo da Lei da Potência se encontra nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3. Valores de n e R^2 para a formulação sem curcumina nanoencapsulada segundo o modelo da Lei da Potência

Temperatura (°C)	n	R^2
25	0,902	0,994
30	0,624	0,971
35	0,555	0,971

Tabela 4. Valores de n e R^2 para a formulação com curcumina nanoencapsulada segundo o modelo da Lei da Potência.

Temperatura (°C)	n	R^2
25	0,916	0,977
30	0,615	0,945
35	0,460	0,922

O modelo que mais se aplica na literatura e na indústria, devido sua simplicidade e eficiência é o modelo Lei da Potência. Para este modelo os valores de n foram muito similares para as duas amostras nas três temperaturas, 25°C, 30°C e 35°C respectivamente. Segundo Gonçalvez et al. (2005) e Teles e Flôres (2007) quando o valor do índice de comportamento é inferior a 1 comprova-se o comportamento não newtoniano e pseudoplástico. O modelo da lei da potência confirmou esse comportamento para ambas as amostras, e não apresentou uma diferença significativa ($p < 0,05$) entre os valores de n para as amostras sem e com nanopartículas de curcumina.

Também foram realizados os cálculos para os modelos de Hurschel-Bulkley, Mizrahi-Berk e Casson, porém como os resultados obtidos não apresentaram valores coerentes eles não foram discutidos nesse trabalho.

Foram realizados os ajustes das curvas ao modelo de Arrhenius na forma linearizada para a determinação da energia de ativação a partir do coeficiente angular

das curvas. Utilizou-se como constante universal dos gases o valor de 8,31 J/K mol. Os valores calculados de energia de ativação e dos coeficientes de determinação R^2 encontram-se na Tabela 6 e Figuras 18 e 19. Os valores de R^2 inferiores a 1 podem ser atribuídos à dificuldade de controle da temperatura da gelatina durante as análises.

As curvas foram construídas a partir dos valores de viscosidade que possuem uma taxa de cisalhamento na faixa de 100-150 s^{-1} pois essa é a faixa de intervalo que possibilita um bombeamento ideal.

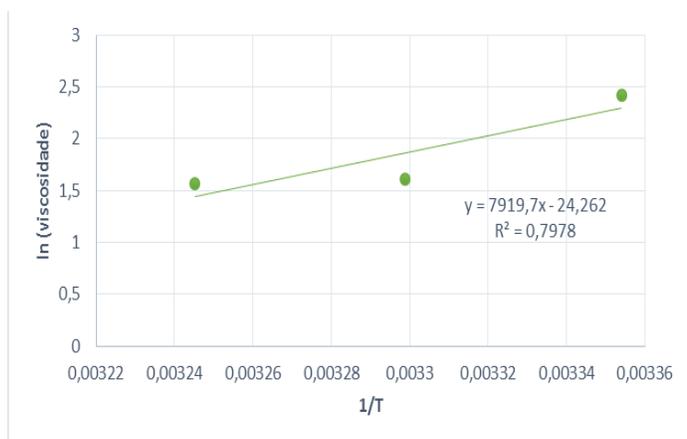


Figura 18. Linearização da equação de Arrhenius para a amostra sem curcumina.

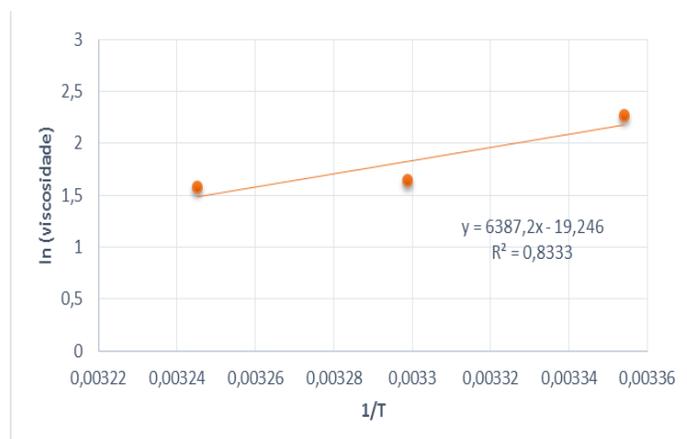


Figura 19. Linearização da equação de Arrhenius para a amostra com curcumina nanoencapsulada.

Tabela 5. Linearização da equação de Arrhenius.

Amostra	R^2	E_a (kJ/ mol)
Sem curcumina	0,798	65,840
Com curcumina	0,833	53,100

A energia de ativação de uma amostra representa a energia mínima necessária para que ocorra uma reação. Ela é o resultado da interação das ligações intermoleculares da amostra. Quanto mais forte as ligações, maior será o valor da energia de ativação. A partir da linearização da equação de Arrhenius é possível se obter um valor de E_a para cada amostra, entretanto, não é possível se determinar quais as ligações responsáveis por esse valor. A amostra com curcumina nanoencapsulada apresentou um valor menor em relação a amostra sem curcumina, para entender melhor as causas desse efeito serão necessárias análises de microscopia, porém,

através das análises reológicas pode-se afirmar que o corante nanoencapsulado modificou as ligações no sistema de gelatina aqui analisado, de maneira a gerar essa diminuição.

Em um estudo de Marcotte et al. (2001), os autores avaliaram a E_a de gelatina pura em água em diferentes concentrações; 2%, 3% e 4%, onde obteve valores de 19,6, 16,8 e 15,8 KJ/mol respectivamente. Nota-se que estes valores são inferiores aos apresentados neste estudo (65,84 e 53,10 KJ/mol), no entanto, neste caso o sistema é formado por misturas de compostos e aditivos, principalmente açúcar, o qual apresenta grande efeito sobre as ligações moleculares e conseqüentemente sobre a energia de ativação. LAUNAY & PASQUET (1982) mostraram que a adição de sacarose (10%) à uma solução de amido-guar 2% aumentou significativamente a viscosidade no intervalo de 50-100 s⁻¹, entretanto em baixas deformações, a viscosidade relativa decresceu na presença de sacarose. Estas diferenças são atribuídas, geralmente, à modificação da estrutura da água devido ao grau de modificação promovido pelos açúcares e por sua compatibilidade com as ligações de hidrogênio (moléculas de água) (EVAGELIOU et al., 2000a e 2000b).

Observa-se que as amostras com nanopartículas apresentaram uma menor energia de ativação, isso confirma que a curcumina nanoencapsulada atua nas ligações cruzadas da gelatina, diminuindo sua viscosidade, como observado anteriormente e reduzindo a energia de ativação.

Também foi analisado o mesmo parâmetro para outros hidrocolóides puros em água, sendo que o que mais se aproximou dos valores obtidos nesse estudo foram para a goma carragena, nas concentrações de 1%, 2% e 3% e valores para E_a de 30,5; 51,8 e 54,9 KJ/mol, porém também existe a diferença de sólidos.

Os valores da energia de ativação também indicam a sensibilidade da viscosidade em função da variação de temperatura; quanto maior o valor de E_a , mais sensível o produto a alterações reológicas (STEFFE, 1994).

Este resultado confirma as afirmações anteriores, a curcumina nanoencapsulada atua nas ligações moleculares da gelatina, diminuindo seu “crosslinking”, reduzindo sua viscosidade, energia de ativação e a força de Bloom.

6 CONCLUSÕES

A encapsulação de curcumina em PVP neste trabalho apresentou características compatíveis com a literatura, onde foi possível a obtenção de partículas esféricas e em tamanhos manométricos da ordem de 50-80 nm. A aplicação dessas nanopartículas de curcumina na formulação de gelatina comestível não interferiu nas análises de força do gel e reológica.

As amostras de gelatina sem e com nanopartículas de curcumina apresentaram uma diferença significativa no Bloom e esse comportamento pode ser atribuído à possíveis ligações químicas da curcumina nanoencapsulada. A formulação de gelatina apresentou um baixo valor de Bloom.

A reologia permitiu determinar o comportamento não-newtoniano, pseudoplástico e tixotrópico das formulações em diferentes condições de temperaturas. A temperatura apresentou ter grande influência nas propriedades reológicas da gelatina. Foi observado que à medida que a temperatura aumenta as formulações tendem a perder o fenômeno de histerese. A energia de ativação das formulações apresentaram valores maiores que a literatura, porém isso pode ser atribuído a presença de sólidos na formulação. O modelo matemático que melhor traduziu o comportamento da amostra foi o da lei da potência; o índice de comportamento entre as temperaturas para cada amostra não apresentou diferença significativa.

Enfim, podemos concluir que a utilização da curcumina como corante natural em gelatina é uma alternativa possível com através da nanoencapsulação. Essa aplicação não interferiu nas propriedades da gelatina sem o corante de maneira que modificasse as características naturais da gelatina.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGGARWAL, B. B.; KUMAR, A.; BHARTI, A. C. **Anticancer potential of curcumin: preclinical and clinical studies**. *Anticancer Research*, v. 23, p. 363-398. 2003.

AGGARWAL, B. B.; SUNDARAM, C.; MALANI, N.; ICHIKAWA, H. **Curcumin: the Indian solid gold**. *Adv. Exp. Med. Biol.*, v. 595, p. 1-75. 2007.

AK, T.; GÜLÇİN, İ. **Antioxidant and radical scavenging properties of curcumin**. *Chem. Biol. Interact.* v. 174, p. 27-37. 2008.

ANITHA, A.; MAYA, S.; DEEPA, N.; CHENNAZHI, K. P.; NAIR, S. V.; TAMURA, H.; JAYAKUMAR, R. **Efficient water soluble O-carboxymethyl chitosan nanocarrier for the delivery of curcumin to cancer cells**. *Carbohydrate Polymers*, v. 83, p. 452-461. 2011.

ANVISA, 2007. Informe Técnico nº. 30, de 24 de julho de 2007. **Considerações sobre o corante amarelo tartrazina**.

ARNESEN, J. A., & GILDBERG, A. **Preparation and characterisation of gelatin from the skin of harp seal (*Phoca groenlandica*)**. *Bioresource Technology*, v. 82, p. 191–194, 2002.

BARBOSA, M. I. M. J; SANTOS R. B. dos; CHARÃO, K. dos S., SOUTO, R. M.; JÚNIOR, J. L. B.. **Desenvolvimento e análise sensorial de gelatina elaborada com frutas liofilizadas**. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, Campina Grande, v.15, n.2, p.129-136, 2013.

BARNES, H. A., HUTTON, J. F.; WALTERS, K. **An Introduction to Rheology**. Amsterdam, Oxford, New York, Tokio; Elsevier, 199 p.1989.

BERDICK, M. **Safety of food colors** In: HANTHCOCK, J. N. (Ed.) *Nutritional toxicology*. New York: Academic Press, v. 1, p. 383-434, 1982.

BERZAS, J. J. N; RODRÍGUEZ, J. F; GUIBERTEAU, C. C.; VILLASEÑOR , M. J. L; CONTENTO, A. S. **Resolution of ternary mixtures of Tartrazine, Sunset yellow and Ponceau 4R by derivative spectrophotometric ratio spectrum-zero crossing method in commercial foods.** Journal Talanta, v. 46, p.933-942. 1998.

BRASIL. Informe Técnico nº. 30, de 24 de julho de 2007. **Considerações sobre o corante amarelo tartrazina.** Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/alimentos/inform es/30_240707.htm> Acesso em: setembro de 2011.

DOWNHAM, A.; COLLINS, P. **Colouring our food in the last and next millennium.** Int. J. Food Sci. Technol., v. 35, p. 5-22, 2000.

ELHKIM, M. O.; HÉRAUD, F.; BEMRAH, N.; GAUCHARD, F.; LORINO, T.; LAMBRÉ, C., et al. **New considerations regarding the risk assessment on Tartrazine: an update toxicological assessment, intolerance reactions and maximum theoretical daily intake in France.** Regul Toxicol Pharmacol. v.47, p. 308-316, 2007.

EVAGELIOU, V.; RICHARDSON, R. K.; MORRIS, E. R. **Effect of pH, sugar type and thermal annealing on high-methoxyl pectin gels.** Carbohydrates Polymers, v. 42, p. 245–259. 2000a.

EVAGELIOU, V.; RICHARDSON, R. K.; MORRIS, E. R. **Effect of sucrose, glucose and fructose on gelation of oxidized starch.** Carbohydrate Polymers, v. 42, p. 261-272, 2000b.

GELATIN MANUFACTURERS INSTITUTE OF AMERICA. Gelatin Handbook, 2012.

GILDA S.; KANITKAR, M; BHONDE, R; PARADKAR, A. **Activity of water-soluble turmeric extract using hydrophilic excipients.** Food Science and Technology, v. 43, n. 1, p. 59-66. 2010.

GILSENAN, P. M., & ROSS MURPHY, S. B. **Viscoelasticity and thermoreversible gelatin gels from mammalian and piscine collagens**. *Journal of Rheology*, v. 44, p. 871–883, 2001.

GONÇALVEZ, D.; PÉREZ, C.; REOLON, G.; SEGURA, N.; LEMA, P.; GÁMBARO, A.; ARES, G.; VARELA, P. **Effect of thickeners on the texture of stirred yogurt**. *Alimentos e Nutrição, Araraquara*, v. 16, n. 3, p. 207-211, 2005.

GONZALEZ-MIRA, E.; EGEA, M.A.; GARCIA, M.L.; SOUTO, E.B. **Design and ocular tolerance of flurbiprofen loaded ultrasound-engineered NLC**. *Journal of Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 81, p. 412421, 2010.

GOZZO, A. M. **Comportamento reológico de chocolates ao leite sem fibra e enriquecido com fibra solúveis**. Dissertação de Mestrado. UNICAMP, Campinas, p.141, 2003.

HATCHER, H.; PLANALP, R.; CHO, J.; TORTI, F. M.; TORTI, S. V. **Curcumin: From ancient medicine to current clinical trials**. *Cellular and Molecular Life Sciences*, v. 65, p. 1631-1652, 2008.

HOLZER, D. **Gelatin production**. US Patent 5,484,888. 1996.

IAWAMOTO, S.; NAKAGAWA, K.; SUGIURA, S.; NAKAJIMA, M. **Preparation of gelatin microbeads with a narrow size distribution using microchannel emulsification**, *AAPS PharmSciTech*, 3, article 25, 2002.

LAUNAY, L. K.; PASQUET, Y. F. **Viscoelastic and flow in polymers melts and concentrated solutions**. *Physical properties of polymers*. Washington, D.C. American Chemical Society. p. 97-153. 1982.

LIN, C-C.; LIN, H-Y.; C., H-C.; YU, M-W.; LEE, M-H. **Stability and characterisation of phospholipid-based curcumin-encapsulated microemulsions**. Food Chemistry, v. 116, p. 923–928, 2009.

MAHESHWARI, R. K.; SINGH, A. K.; GADDIPATI, J.; SRIMAL, R. C. **Multiple biological activities of curcumin: A short review**. Life Sciences, v. 78, p. 2081-2087, 2006.

MALVERN. **Malvern Instruments Worldwide**. Dynamic Light Scattering: common terms defined. Inform white paper, p. 1-6, 2011. Disponível em: <[http://www.malvern.com/malvern/kbase.nsf/allbyno/KB003060/\\$file/MRK1764-01_INFORM_DLS%20terms%20defined.pdf](http://www.malvern.com/malvern/kbase.nsf/allbyno/KB003060/$file/MRK1764-01_INFORM_DLS%20terms%20defined.pdf)>

MALVERN. **Malvern Instruments Worldwide**. What Does Polydispersity Mean? Frequently asked question, p. 1-3, 2002. Disponível em: <[http://www.malvern.com/malvern/kbase.nsf/allbyno/KB000792/\\$file/MRK656-01_An_Introduction_to_DLS.pdf](http://www.malvern.com/malvern/kbase.nsf/allbyno/KB000792/$file/MRK656-01_An_Introduction_to_DLS.pdf)>

MARCOTTE, M., HOSHAHILI, T. A. R., RAMASWAMY, H. S. **Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature**. Food Research International 34, 695–703, 2001.

MISHRA, V. K.; MOHAMMADA, G.; MISHRA, S. K. **Downregulation of telomerase activity may enhanced by nanoparticle mediated curcumin delivery**. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, v. 3, n. 4, p. 163-169, 2008.

MUYONGA, J. H., Cole, C. G. B., & Duodu, K. G. **Extraction and physico-chemical characterization of Nile perch (*Lates niloticus*) skin and bone gelatin**. Food Hydrocolloids, 18, 581–592, 2004.

PARAMERA, E. I.; KONTELES, S. J.; KARATHANOS, V. T. **Stability and release properties of curcumin encapsulated in *Saccharomyces cerevisiae*, β -cyclodextrin and modified starch.** Food Chemistry, v. 125, p. 913–922, 2011.

PARI, L.; TEWAS, D.; ECKEL, J. **Role of curcumin in health and disease.** Arch. Physiol. Biochem. p. 114, 127–149, 2008.

PARIZE, A. L. **Desenvolvimento de sistemas microparticulados e de filmes a base de quitosana e corante natural cúrcuma.** Tese de doutorado em química. Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

PFEIFFER, E.; HÖHLE, S.; SOLYOM, A. M.; METZLER, M. Studies on the stability of turmeric constituents. Journal of Food Engineering, v. 56, p. 257-259, 2003.

PINHEIRO, M. C. O.; ABRANTES, S. M. P. **Avaliação da exposição aos corantes artificiais presentes em balas e chicletes por crianças entre 3 e 9 anos estudantes de escolas particulares da Tijuca / Rio de Janeiro.** Analytica (online), São Paulo, v. 10, n. 58, 2012.

POLÔNIO, M. L. T. **Aditivos alimentares e saúde infantil.** Nutrição em Obstetrícia e Pediatria. Rio de Janeiro: Cultura Médica, p. 511- 527, 2002.

PRADO, M. A.; GODOY, H. T. **Corantes artificiais em alimentos.** Alim.Nutr.. Araraquara, v. 14, n. 2, p. 237-250. 2003.

SHILS, M.; OLSON, J.; SHIKE, M. **Tratado de nutrição moderna na saúde e na doença.** São Paulo: Manole, 2003.

SILVA-BUZANELLO, R. A. **Nanoencapsulação de curcumina em polímeros biodegradáveis/biocompatíveis.** 2013. 110 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão/Medianeira, 2013.

SONG, Z.; FENG, R.; SUN, M.; GUO, C.; GAO, Y.; LI, L.; ZHAI, G. **Curcumin-loaded PLGA-PEG-PLGA triblock copolymeric micelles: Preparation, pharmacokinetics and distribution in vivo.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 354, p. 116-123. 2011.

STEFFE, J. F. **Rheological methods in food process engineering.** 2 ed. East Lansing: Freeman Press, 418 p. 1992.

STEFFE, J. F. **Rheological methods in food process engineering.** 2nd ed. Freeman Press: Michigan, p. 418, 1996.

TELES, C. D.; FLÔRES, S. H. **Influência da adição de espessantes e leite em pó nas características reológicas do iogurte desnatado.** Boletim do CEPPA, Curitiba, v. 25, n. 2, p. 247-256, 2007.

WANG, Y.-J.; PAN, M.-H.; CHENG, A.-L.; LIN, L.-I.; HO, Y.-S.; HSIEH, C.-Y.; LIN, J.-K. **Stability of curcumin in butter solutions and characterization of its degradation products.** Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, v. 15, 1867-1876, 1997.

WARD, N. I. **Assessment of chemical factors in relation to child hyperactivity.** J. Nutr. Environ. Med. v.7, n.4, p.333-342, 1997.

XING, F.; CHENG, G.; YI, K.; MA, L. **Nanoencapsulaion of capsaicin by complex coaservation of gelatin, acacia and tannis.** Journal of Applied Polimer Science, p. 96, 2005.

YEN, F. L.; WU, T. Z.; TZENG, C. W.; LIN, L. T. & LIN, C. C. **Curcumin Nanoparticles Improve the Physicochemical Properties of Curcumin and Effectively Enhance Its Antioxidant and Antihepatoma Activities.** J. Agric. Food Chem., 58, 7376–7382, 2010.