

# AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DA COR DE CURCUMINA ENCAPSULADA POR ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

**Fernanda Vitória Leimann<sup>1,2,3\*</sup>, Odinei Hess Gonçalves<sup>1,2,3</sup>, Evandro Bona<sup>1</sup>, Isabel Patrícia Fernandes<sup>2</sup>, Isabel Cristina Fernandes Rodrigues Ferreira<sup>3</sup>, Maria Filomena Filipe Barreiro<sup>2,3</sup>**

<sup>1</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campus Campo Mourão, Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Alimentos (PPGTA).

<sup>2</sup> Instituto Politécnico de Bragança (IPB, Bragança, Portugal), Laboratory of Separation and Reaction Engineering – Laboratory of Catalysis and Materials (LSRE-LCM).

<sup>3</sup> Instituto Politécnico de Bragança (IPB, Bragança, Portugal), Centro de Investigação de Montanha (CIMO).

\* fernandaleimann@utfpr.edu.br

**RESUMO** - Alternativas aos corantes alimentares sintéticos estão disponíveis a partir de fontes vegetais, como a curcumina, que pode ser extraída da *Curcuma longa* L e possui reconhecida bioatividade. No entanto, a curcumina é termicamente instável e degrada rapidamente durante o aquecimento, o que constitui um desafio para o seu uso em alimentos sujeitos a processamento por calor. Neste estudo, a nanoencapsulação da curcumina em polímeros biocompatíveis, como a k-carragena, poli(álcool vinílico) (PVA) e poli(vinil pirrolidona) (PVP), utilizando a técnica de dispersão sólida seguida de *spray drying* foi aplicada aproveitando os efeitos protetores do encapsulamento. Avaliaram-se o efeito do pH do meio durante a obtenção das partículas, e os percentuais de curcumina e surfactante (Tween 80) (estes relativos à massa de polímero). Uma análise de componentes principais (PCA) foi realizada para identificar as condições experimentais que levariam à melhoria da estabilidade da cor da curcumina quando submetida a processos de aquecimento. Os resultados indicaram que os polímeros protegeram de forma diferente a cor durante o período de aquecimento (180 °C por 30, 60 e 120 min). Para tempos menores de aquecimento (30 min) o PVA foi o encapsulante que melhor protegeu a cor, seguido da k-carragena que protegeu a cor de forma mais efetiva para 60 min de exposição e o PVP que manteve a cor estável pelo maior período de tempo de exposição (120 min). A curcumina não encapsulada foi avaliada como controle sendo observada perda completa da sua coloração após 30 min de tratamento térmico.

**ABSTRACT** - Alternatives to synthetic food colorants are available from plant sources such as curcumin that can be extracted from *Curcuma longa* L. and has remarkable bioactivity. However, curcumin is thermally unstable and rapidly degrades during heating, which is a challenge for its use in baked or cooked foods. In this study, the nanoencapsulation of curcumin in biocompatible polymers (namely k-carrageenan, poly(vinyl alcohol) (PVA) and poly(vinyl pyrrolidone) (PVP)) using the solid dispersion technique followed by spray drying was applied. The effect of the solvent's pH in the particle's productive process, and the curcumin and surfactant (Tween 80) contents (relative to the polymer weight) were also evaluated. A principal component analysis (PCA) was performed to identify the experimental conditions that lead to improvement of curcumin color stability when subjected to heating processes. Results indicated that the polymers protected differently the color during heating (at 180 °C for 30, 60 and 120 min). For shorter heating times (30 min), PVA was the best

encapsulating agent for color protection, k-carrageenan protected the color more effectively at 60 min of exposure and PVP maintained a stable color for the longest exposure time (120 min). Non-encapsulated curcumin, evaluated as control, completely lost color after 30 min of heat treatment.

## INTRODUÇÃO

A curcumina é um polifenol com propriedades notáveis como atividades antioxidante endógena (JAISWAL et al., 2016), anti-inflamatória (AGGARWAL; HARIKUMAR, 2009), antimicrobiana (BAJPAI; CHAND; AHUJA, 2015; SILVA et al., 2017) e habilidade de modular a ação de enzimas importantes como a que envolve o equilíbrio colinérgico ((AHMED; GILANI, 2009). A bioatividade da curcumina já foi revisada detalhadamente (PRASAD et al., 2014) mas sua capacidade corante tem atraído a atenção do setor industrial, particularmente da indústria de alimentos, tendo sido estudada como candidata para substituir a tartrazina. Contudo, a sua instabilidade quando exposta a temperaturas elevadas compromete sua aplicação.

A instabilidade da cor é uma preocupação e o encapsulamento surge como uma alternativa para superar essa dificuldade (OBÓN et al., 2009; SOUSDALEFF et al., 2013). Neste contexto, as dispersões sólidas foram extensivamente testadas para melhorar a biodisponibilidade de substâncias hidrofóbicas (VASCONCELOS; SARMENTO; COSTA, 2007) e podendo também servir como protetores da cor. A técnica de dispersão sólida abrange um conjunto de procedimentos que se baseia na dissolução do material de interesse e do polímero encapsulante em um solvente em comum, como etanol ou água, sendo este evaporado em seguida. É uma técnica viável e econômica que permite melhorar a biodisponibilidade de compostos pouco solúveis em água, como a curcumina (FRIZON et al., 2013). Visando a produção das partículas à escala piloto ou industrial, a evaporação do solvente utilizado na dispersão pode ser realizada por *spray drying*, que de fato é uma das técnicas mais adequadas para encapsular substâncias para a indústria alimentícia.

A seleção do material encapsulante mais adequado (geralmente um polímero) é uma etapa crítica, pois são esperadas mudanças na estabilidade a longo prazo, e também no desempenho *in vivo* e *in vitro*, dependendo do encapsulante (PATEL et al., 2015). O material mais comumente aplicado para encapsular a curcumina por dispersão sólida é a (poli(vinil pirrolidona) (PVP) (PARADKAR et al., 2004; ALMEIDA et al., 2018a, 2018b) no entanto, é importante avaliar outros materiais como carreadores de curcumina em dispersões sólidas, como k-carragena e o poli(álcool vinílico) (PVA), visando ampliar a gama de aplicação da curcumina na indústria alimentícia. Adicionalmente, a influência do tipo de material encapsulante e de parâmetros como a concentração de surfactante e o pH (parâmetros do processo), na estabilidade da cor sob aquecimento merece ser investigado.

O objetivo deste estudo foi avaliar a estabilidade da cor de dispersões sólidas de curcumina quanto a condições de aquecimento. Dispersões sólidas foram obtidas sob diferentes condições experimentais de pH, tipo de polímero encapsulante, concentração de surfatante e curcumina. Os dados obtidos foram analisados por análise de componentes principais.

## MATERIAIS E METODOLOGIA

### Materiais

Curcumina (80% pureza) foi adquirida da Sigma-Aldrich. Poli(álcool vinílico) (PVA, Celanese Chemicals), k-carragena (Acros Organics) e poli(vinil pirrolidona) (PVP, Sigma-Aldrich) foram usados como encapsulantes. Tween 80 (Alfa Aesar) e etanol absoluto (Honeywell, 99,8%) foram usados como surfatante e solvente, respectivamente. Ácido cítrico (PanReac 99,5%), citrato de sódio (PanReac 99,0%) e água destilada foram usados na obtenção das partículas.

### Produção e caracterização das partículas

As partículas foram obtidas pela técnica de dispersão sólida conforme descrito por Silva et al. (2017) com pequenas modificações, seguido por secagem em spray drying utilizando fluxo de nitrogênio ( $667 \text{ L.h}^{-1}$ ), temperatura de entrada de  $140^\circ\text{C}$ , saída de  $70^\circ\text{C}$ , vazão volumétrica de  $11 \text{ mL.min}^{-1}$  e aspiração a  $35 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ . As condições experimentais específicas a cada experimento são descritas na Tabela 1.

Os parâmetros de cor das partículas (CIE  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ) foram determinadas usando um colorímetro (CR-400 model, Konica Minolta Sensing Inc., Japan). As amostras foram aquecidas a  $180^\circ\text{C}$  por 30, 60 e 120 min em forno com circulação forçada para determinar a estabilidade da cor em relação ao aquecimento. A variação da cor foi determinada pela Equação (1) comparando com a cor antes do aquecimento (MCGUIRE, 1992; BERMEJO-PRADA; OTERO, 2016).  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  e  $\Delta L^*$  representam as diferenças nos valores de cada parâmetro antes e depois do aquecimento.

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \text{Eq. (1)}$$

A análise de componentes principais (PCA, do inglês) (BRERETON, 2018) foi realizada com o auxílio do software MATLAB R2008b (MathWorks Inc., Natick, MA, USA).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As condições experimentais e os resultados de variação de cor estão apresentados na Tabela 1.

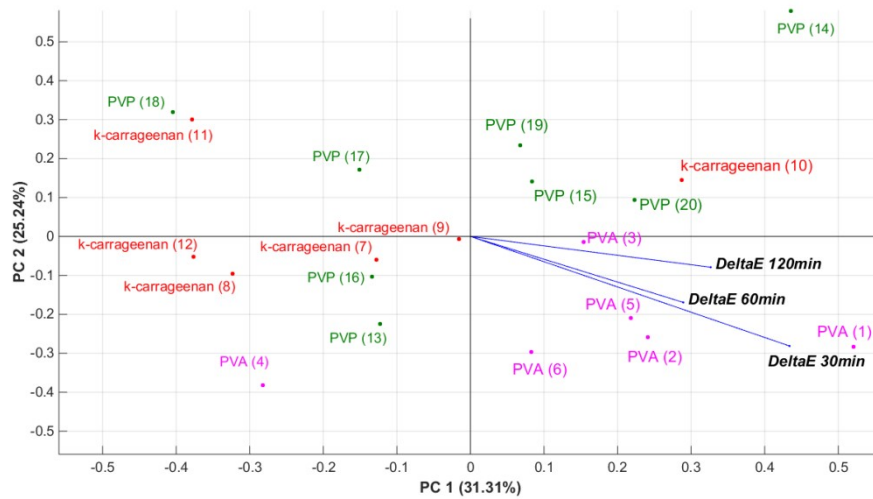
**Tabela 1.** Variação de cor ( $\Delta E$ ) após tratamento térmico a  $180^\circ\text{C}$  por 30, 60 e 120 minutos.

Experimento	Concentração de curcumina (% <sub>curc/pol</sub> )	pH	Concentração de Tween80 (% <sub>T80/pol</sub> )	Polímero	$\Delta E^*$		
					30min	60min	120min
1	21,12	3,58	24,186	PVA	45,388	40,670	58,558
2	15,00	4,50	15,00	PVA	36,677	32,242	54,892
3	15,00	4,50	15,00	PVA	29,805	29,835	33,537
4	21,12	5,42	5,814	PVA	22,574	30,077	28,881
5	8,88	5,42	24,19	PVA	39,218	41,646	38,581
6	8,88	3,58	5,814	PVA	35,258	35,727	35,295
7	15,00	4,50	15,00	k-carragena	20,687	33,706	31,464
8	21,12	5,42	24,19	k-carragena	17,812	37,993	23,977
9	8,88	3,58	24,19	k-carragena	30,741	46,817	42,304
10	15,00	4,50	15,00	k-carragena	30,048	48,743	35,573
11	8,88	5,42	5,814	k-carragena	17,627	23,071	35,658
12	21,12	3,58	5,814	k-carragena	24,875	32,305	22,256
13	25,00	4,50	15,00	PVP	26,158	41,517	48,741
14	15,00	4,50	0,00	PVP	27,274	39,320	43,510

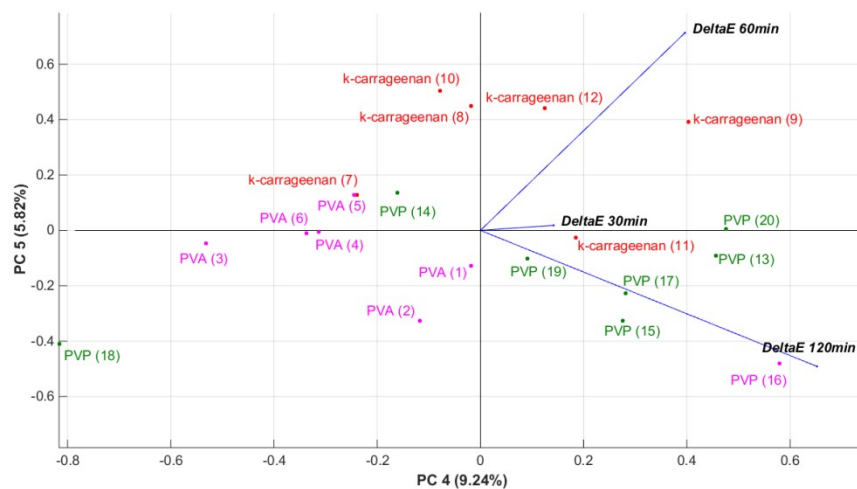
15	15,00	4,50	15,00	PVP	29,374	30,327	53,771
16	5,00	4,50	15,00	PVP	28,872	34,411	58,678
17	15,00	4,50	15,00	PVP	17,520	30,376	47,219
18	15,00	6,00	15,00	PVP	11,268	8,373	9,843
19	15,00	4,50	30,00	PVP	23,663	34,342	44,800
20	15,00	3,00	15,00	PVP	33,840	32,171	52,703

Cinco componentes principais foram escolhidas dado que representavam 95,85% da variação total encontrada nos experimentos (resultado não apresentado). Para a variação de cor para 30 minutos de aquecimento foram escolhidas a combinação entre PC1 e PC4 (Figura 1), enquanto a combinação entre PC4 e PC5 (Figura 2) descreveu de forma satisfatória a variação de cor para 60 e 120 minutos de aquecimento. Na Figura 3 são apresentadas as imagens das partículas (Experimento 1) e da curcumina pura quando submetidas ao aquecimento.

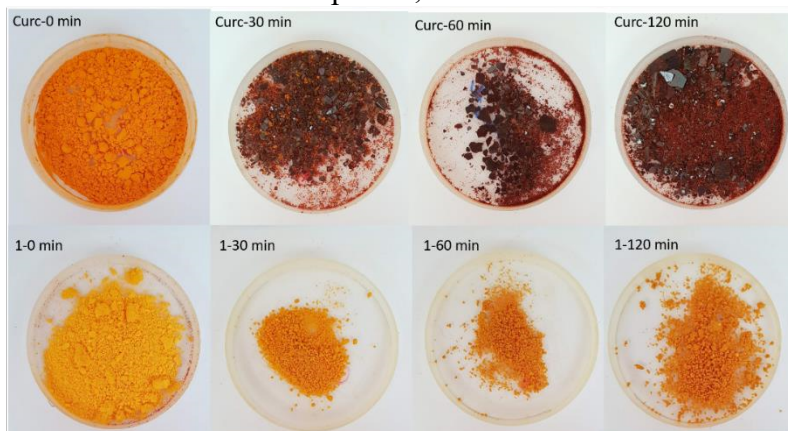
**Figura 1.** *Biplots* de PC2 e PC1 para descrever a variação de cor após aquecimento.



**Figura 2.** *Biplots* de PC4 e PC5 para descrever a variação de cor após aquecimento.



**Figura 3.** Imagens da curcumina (Curc) e das partículas (Experimento 1) antes e depois do tratamento térmico por 30, 60 e 120 min a 180 °C.



É possível observar que amostras alocadas em quadrantes opostos aos vetores de variação de cor foram obtidas em pH neutro (Experimentos 18, 11, 8, 5 e 4). Os encapsulantes PVP (Experimentos 17 e 18) e k-carragena (experimentos 8 e 11) apresentaram melhor performance em proteger a cor da curcumina dos efeitos do aquecimento. A melhora significativa na resistência da cor após a encapsulação pode ser verificada na Figura 3. É importante ressaltar que as partículas obtidas com PVA como encapsulante foram as que apresentaram cor mais intensa após a produção, contudo este foi o encapsulante menos efetivo na proteção da cor face aos efeitos do aquecimento. Isso indica que o PVA poderia ser utilizado para usos em que não fosse requerido aquecimento.

Ainda se pode notar que o PVA ofereceu boa proteção até 30 minutos de aquecimento, contudo a cor apresentou modificação acentuada após 60 minutos. Outro resultado importante é que o PVA foi mais efetivo em preservar a cor da curcumina após 30 minutos de aquecimento, contudo a sua cor mudou quando submetida a tempos superiores a 60 minutos. A K-carragenina foi capaz de proteger a cor da curcumina até tempos de aquecimento de 60 minutos, enquanto a PVP foi o material mais eficiente na prevenção da mudança de cor para tempos elevados (120 minutos). Este comportamento é bem representado pelas Experiências 4 (PVA como encapsulante), 7 (k-carragenina) e 18 (PVP como encapsulante). As condições do experimento 18 conduziram a uma proteção da cor da curcumina durante longos períodos de aquecimento a 180°C.

A curcumina pura, na sua forma não encapsulada, não suportou o tratamento térmico (Figura 3) tendo a sua cor alterada após 30 min de aquecimento. Apesar da determinação da cor ter sido realizada até 120 min de tratamento térmico é importante destacar que esta avaliação foi realizada de forma a verificar o comportamento da variação de cor, e por quanto tempo esta se poderia manter, dado que na maioria dos casos práticos o tempo de cozimento é igual ou inferior a 60 min. Os resultados demonstraram que a encapsulação foi efetiva em promover a proteção da capacidade corante da curcumina principalmente durante o aquecimento com tempos de exposição inferiores a 60 min.

## CONCLUSÃO

Análise de componentes principais foi aplicada a fim de avaliar a estabilidade da cor da curcumina encapsulada sob aquecimento a 180°C até 120 minutos. As partículas foram obtidas em diferentes condições de pH e concentração de curcumina e de surfactante. Foram avaliados três polímeros encapsulantes diferentes (poli(álcool vinílico) (PVA), k-carragena e poli(vinil pirrolidona) (PVP)). A curcumina não encapsulada perdeu a cor após 30 minutos sob aquecimento, enquanto a curcumina encapsulada foi capaz de manter a cor por mais tempo dependendo das condições experimentais empregadas na sua obtenção. Os resultados motivam estudos em relação à aplicação dessas partículas em alimentos que sofrem aquecimento durante o seu processamento.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e Fundação Araucária pelo suporte. FEEI através do NORTE 2020 (Projeto Mobilizador Norte-01-0247-FEDER-024479\_Valor Natural®). Este trabalho foi em parte financiado pelos projetos UID/AGR/00690/2013 (CIMO) e POCI-01-0145-FEDER-006984 (LA LSRE-LCM), financiados pelo FEDER, através do POCI-COMPETE2020 e por fundos nacionais através da FCT.

## REFERÊNCIAS

- AGGARWAL, B. B.; HARIKUMAR, K. B. Potential therapeutic effects of curcumin, the anti-inflammatory agent, against neurodegenerative, cardiovascular, pulmonary, metabolic, autoimmune and neoplastic diseases. **International Journal of Biochemistry and Cell Biology**, v. 41, n. 1, p. 40–59, 2009.
- AHMED, T.; GILANI, A. H. Inhibitory effect of curcuminoids on acetylcholinesterase activity and attenuation of scopolamine-induced amnesia may explain medicinal use of turmeric in Alzheimer's disease. **Pharmacology Biochemistry and Behavior**, v. 91, n. 4, p. 554–559, 2009.
- ALMEIDA, H. H. S.; BARROS, L.; BARREIRA, J. C. M.; CALHELHA, R. C.; HELENO, S. A.; SAYER, C.; MIRANDA, C. G.; LEIMANN, F. V.; BARREIRO, M. F.; FERREIRA, I. C. F. R. Bioactive evaluation and application of different formulations of the natural colorant curcumin (E100) in a hydrophilic matrix (yogurt). **Food Chemistry**, v. 261, n. April, p. 224–232, 2018a.
- ALMEIDA, M.; ROCHA, B. A.; FRANCISCO, C. R. L.; MIRANDA, C. G.; SANTOS, P. D. D. F.; DE ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C.; LEIMANN, F. V.; GONÇALVES, O. H.; BERSANI-AMADO, C. A. Evaluation of the: In vivo acute antiinflammatory response of curcumin-loaded nanoparticles. **Food and Function**, v. 9, n. 1, p. 440–449, 2018b.
- BAJPAI, S. K.; CHAND, N.; AHUJA, S. Investigation of curcumin release from chitosan/cellulose micro crystals (CMC) antimicrobial films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 79, p. 440–448, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.05.012>>.
- BERMEJO-PRADA, A.; OTERO, L. Effect of hyperbaric storage at room temperature on color degradation of strawberry juice. **Journal of Food Engineering**, v. 169, p. 141–148, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2015.08.030>>.
- BRERETON, R. G. **Chemometrics: Data Driven Extraction for Science**. 2nd. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2018.
- DO PRADO SILVA, J. T.; GEISS, J. M. T.; OLIVEIRA, S. M.; BRUM, E. da S.; SAGAE, S. C.; BECKER, D.; LEIMANN, F. V.; INEU, R. P.; GUERRA, G. P.; GONÇALVES, O. H.

Nanoencapsulation of lutein and its effect on mice's declarative memory. **Materials Science and Engineering C**, v. 76, p. 1005–1011, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2017.03.212>>.

FRIZON, F.; ELOY, J. de O.; DONADUZZI, C. M.; MITSUI, M. L.; MARCHETTI, J. M. Dissolution rate enhancement of loratadine in polyvinylpyrrolidone K-30 solid dispersions by solvent methods. **Powder Technology**, v. 235, p. 532–539, 2013.

JAISWAL, S. K.; SHARMA, A.; GUPTA, V. K.; SINGH, R. K.; SHARMA, B. Curcumin Mediated Attenuation of Carbofuran Induced Oxidative Stress in Rat Brain. **Biochemistry Research International**, v. 2016, p. 1–7, 2016. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/bri/2016/7637931/>>.

MCGUIRE, R. G. Reporting of Objective Color Measurements. **HortScience**, v. 27, n. 12, p. 1254–1255, 1992.

OBÓN, J. M.; CASTELLAR, M. R.; ALACID, M.; FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J. A. Production of a red-purple food colorant from *Opuntia stricta* fruits by spray drying and its application in food model systems. **Journal of Food Engineering**, v. 90, n. 4, p. 471–479, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.07.013>>.

PARADKAR, A.; AMBIKE, A. A.; JADHAV, B. K.; MAHADIK, K. R. Characterization of curcumin–PVP solid dispersion obtained by spray drying. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 271, p. 281–286, 2004.

PATEL, B. B.; PATEL, J. K.; CHAKRABORTY, S.; SHUKLA, D. Revealing facts behind spray dried solid dispersion technology used for solubility enhancement. **Saudi Pharmaceutical Journal**, v. 23, n. 4, p. 352–365, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jsps.2013.12.013>>.

PRASAD, S.; GUPTA, S. C.; TYAGI, A. K.; AGGARWAL, B. B. Curcumin, a component of golden spice: From bedside to bench and back. **Biotechnology Advances**, v. 32, n. 6, p. 1053–1064, 2014.

SILVA, A. C. da; SANTOS, P. D. de F.; PALAZZI, N. C.; LEIMANN, F. V.; FUCHS, R. H. B.; BRACHT, L.; GONÇALVES, O. H. Production and characterization of curcumin microcrystals and evaluation of the antimicrobial and sensory aspects in minimally processed carrots. **Food Funct.**, 2017. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2017/FO/C7FO00452D>>.

SOUSDALEFF, M.; BAESSO, M. L.; NETO, A. M.; NOGUEIRA, A. C.; MARCOLINO, V. A.; MATIOLI, G. Microencapsulation by freeze-drying of potassium norbixin and curcumin with maltodextrin: stability, solubility, and food application. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 4, p. 955–965, 2013.

VASCONCELOS, T.; SARMENTO, B.; COSTA, P. Solid dispersions as strategy to improve oral bioavailability of poor water soluble drugs. **Drug Discovery Today**, v. 12, n. 23–24, p. 1068–1075, 2007.