



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

BRUNA RAQUEL BÖGER HICKMANN

**MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO DE CAFÉ TORRADO:
PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E EMPREGO EM
PRODUTOS**

Londrina
2020

BRUNA RAQUEL BÖGER HICKMANN

**MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO DE CAFÉ TORRADO:
PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E EMPREGO EM
PRODUTOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência de Alimentos.

Orientadora: Profa. Dra. Marta de Toledo Benassi.

Londrina
2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

B894 Hickmann, Bruna Raquel Böger.
Microencapsulação de óleo de café torrado: produção, caracterização e emprego em produtos / Bruna Raquel Böger Hickmann. - Londrina, 2020.
185 f. : il.

Orientador: Marta de Toledo Benassi.
Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, 2020.
Inclui bibliografia.

1. amido - Tese. 2. Coffea arabica - Tese. 3. gelatina - Tese. 4. goma arábica - Tese. I. Benassi, Marta de Toledo. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos. III. Título.

CDU 641.1

BRUNA RAQUEL BÖGER HICKMANN

**MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO DE CAFÉ TORRADO:
PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E EMPREGO EM PRODUTOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência de Alimentos.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Profa Dra. Marta de Toledo
Benassi
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profa. Dra. Marcela Maria Baracat
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profa. Dra. Marianne Ayumi Shirai
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
UTFPR

Profa. Dra. Louise Emy Kurozawa
Universidade Estadual de Campinas -
UNICAMP

Profa. Dra. Valéria Paula Rodrigues Minim
Universidade Federal de Viçosa – UFV

Londrina, 09 de outubro de 2020.

A Deus,
Aos meus pais Davi e Neiva,
Ao meu irmão Deividy,
Ao meu esposo Vagner,
A vocês dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida, por iluminar meu caminho, me permitir alcançar essa conquista e me confortar em momentos difíceis.

Aos meus amados pais Davi e Neiva, pelo exemplo, incentivo, amor incondicional, dedicação, compreensão, preocupação e que mesmo distantes estavam presentes, a vocês devo tudo o que sou.

Ao meu irmão Deividy, por toda a amizade, incentivo e companheirismo.

Ao meu esposo Vagner por toda paciência, amor, compreensão e apoio. Por sua companhia nas análises e ajuda na tabulação dos dados. Por me ouvir sempre, me encorajar, alegrar meus dias e me trazer paz e esperança. Obrigada por caminhar comigo e juntos correr atrás dos nossos sonhos.

A minha orientadora professora Dra. Marta de Toledo Benassi pela sua maravilhosa orientação. Por aceitar me orientar e por tudo o que me ensinou. Pela compreensão, paciência, atenção, esclarecimentos, sugestões e amizade. Por todas nossas conversas demoradas e por ser tão humana, sendo exemplo de pessoa e profissional. Com certeza a sua orientação tornou tudo mais leve e alegre.

A professora Dra. Audrey Alesandra Stingen Garcia Lonni e a aluna Briani Gisele Bigotto, pela valiosa ajuda no desenvolvimento das formulações cosmecêuticas e análises. Sem vocês com certeza não conseguiríamos.

A professora Dra. Louise Emy Kurozawa, pela ajuda no desenvolvimento do artigo das microcápsulas.

Aos professores Dr. Fábio Yamashita e Dr. Guilherme Biz, pela colaboração na realização das análises estatísticas.

A todos os membros da banca por aceitar avaliar este trabalho.

Ao Laboratório Multiusuário da UEL, especialmente aos técnicos Natalia e Osvaldo pelo auxílio na análise de transição vítrea e análise de microscopia eletrônica de varredura.

Ao André, pelo auxílio nas análises, por compartilhar seus conhecimentos e ajudar na redação e correção do artigo do óleo.

Ao Rodolfo, por toda a ajuda na microencapsulação do óleo e análises.

Aos alunos de iniciação científica e estágio, Lucas, Eliseo e Isabela por toda ajuda nas análises, pela companhia e por serem tão prestativos.

Aos amigos do grupo de café (filhos da Marta): André, Claudimara, João, Julyene e Tamiris por toda a parceria, ajuda e bons momentos compartilhados.

A toda a equipe sensorial, do café e das formulações cosmecêuticas.

As minhas amigas Dafne e Talita, por todo o apoio, risadas, desabafos e tantos momentos compartilhados.

A todos os amigos que conheci durante o curso, com quem pude trocar conhecimento e compartilhar momentos inesquecíveis.

Aos meus amigos que mesmo distantes se fazem presentes, pelos momentos de amizade, compreensão, incentivo e apoio.

Ao departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, por todo auxílio.

A todos os professores do departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos pelo conhecimento repassado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro.

À Cia. Iguaçu de Café Solúvel, particularmente ao Dr. Marcelo Caldeira Viegas pelo fornecimento das amostras de café e óleo, apoio nas análises cromatográficas e ajuda na redação e correção dos artigos.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a execução e conclusão deste trabalho. Gratidão a todos!

*“O êxito da vida não se mede pelo caminho que
você conquistou, mas sim pelas dificuldades
que superou no caminho”
(Abraham Lincoln).*

HICKMANN, Bruna Raquel Böger. **Microencapsulação de óleo de café torrado: produção, caracterização e emprego em produtos**. 2020. 170 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2020.

RESUMO

O objetivo desse trabalho foi microencapsular óleo de café torrado por *spray drying* (MSD) e por coacervação complexa (MCC) e verificar a aplicabilidade em produtos de alimentos e formulações cosméticas. Inicialmente, caracterizou-se o óleo de café torrado, que apresentou predominância de ácidos graxos insaturados (58%), alto teor de diterpenos e tocoferóis (3720 e 913 mg 100g⁻¹, respectivamente), presença de cafeína, ácidos clorogênicos, e compostos voláteis, destacando-se furfuraltiol e pirazinas. O óleo apresentou também alto fator de proteção solar (FPS de 9,68) e atividade antioxidante (AA de 12,5 mg Trolox mL⁻¹). Obteve-se emulsões estáveis de óleo de café com auxílio de ultrassom, e a eficiência de encapsulação foi acima de 80% para ambos os processos, com obtenção de microcápsulas com parede contínua e temperatura de transição vítrea similar (49°C). As MSD apresentaram teor de óleo de 10,2%, baixo teor de óleo superficial, e alta solubilidade, molhabilidade e umidade na monocamada, bem como cor mais clara e amarelada e formato esférico. As MCC se destacaram pelo maior teor de óleo (42,8%), maior eficiência de encapsulação, e partículas de formato irregular com maior diâmetro (125 µm) e de cor mais saturada. A avaliação por Tempo-intensidade mostrou que as microcápsulas conferiam aroma de café, e que a percepção da intensidade do aroma durante o preparo de um café solúvel foi similar empregando MSD e MCC, mas houve preferência pela bebida adicionada das MCC. Numa parte inicial do estudo, desenvolveram-se formulações cosmecêuticas para a área dos olhos empregando óleo de café torrado na forma livre (FO) e microencapsulado MCC (FMO). As formulações foram comparadas com uma formulação base (FB) e estudou-se a estabilidade preliminar, alternando-se períodos de 24 h a 5°C e 40°C durante 21 dias de armazenamento. FO e FMO apresentaram AA, maior efeito fotoprotetor (0,18 e 0,27 mg de Trolox g⁻¹ e FPS de 13,85 e 15,29, respectivamente) e maior estabilidade durante armazenamento, com menor oxidação e redução no pH, comparativamente a FB. Em estudo na sequência, verificou-se que a adição de MCC permitiu incorporação de compostos com potencial de efeito cosmecêutico (2,0 g de diterpenos 100 g⁻¹ e ácidos linoleico, palmítico e oleico) e sem afetar as características de pH (4,52), densidade (0,99 g mL⁻¹), consistência (0,77 N s) e índice de viscosidade (0,25 N s). Avaliadoras aplicaram diariamente as formulações FMO e FB por 28 dias e avaliaram os atributos de aplicação e de tratamento. Não houve percepção sensorial de diferença quanto a espalhabilidade e pegajosidade das formulações. No período estudado, a percepção de benefícios do uso de FMO (aumento na maciez, hidratação, firmeza e elasticidade, melhora na aparência geral da pele e redução de sinais de fadiga e rugas/linhas de expressão) foi similar ao observado para FB. As microcápsulas MSD e MCC se mostraram ingredientes com potencial para uso em produtos alimentícios e dermocosméticos, mas características específicas devem ser consideradas para opção por algum dos métodos de microencapsulação de óleo de café torrado.

Palavras-chave: Amido. *Coffea arábica*. Café solúvel. Cosmecêutico. Gelatina. Goma arábica.

HICKMANN, Bruna Raquel Böger. **Microencapsulation of roasted coffee oil: production, characterization and use in products**. 2020. 170 p. Thesis (Doctoral Degree in Food Science) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2020.

ABSTRACT

This research aimed to microencapsulate roasted coffee oil using spray drying (MSD) and complex coacervation (MCC) methods and to verify the applicability in food products and cosmetic formulations. Initially, roasted coffee oil was characterized. It was observed predominance in unsaturated fatty acids (58%), high content of diterpenes and tocopherols (3720 and 913 mg 100g⁻¹, respectively), and presence of caffeine, chlorogenic acids, and volatile compounds, especially furfuriithiol and pyrazines. The oil also presented a high sun protection factor (SPF of 9.68) and antioxidant activity (AA of 12.5 mg Trolox mL⁻¹). Stable coffee oil emulsions were obtained by ultrasound assistance. Both processes led to an encapsulation efficiency above 80%, allowing to achieve microcapsules with continuous wall and a similar glass transition temperature (49°C). MSD had an oil content of 10.2% and a low surface oil content; high solubility, wettability, and moisture in the monolayer, and a particle with lighter and yellowish color and with spherical shape. MCC stood out for the higher oil content (42.8%) and greater encapsulation efficiency compared to MSD; MCC also had an irregular shaped with a larger diameter (125 µm) and a more saturated color. The Time-Intensity analysis showed that the MSD and MCC conferred coffee aroma and a similar perception of the aroma intensity during the brewing of soluble coffee, but MCC beverage was preferred. In an initial part of the study, cosmeceutical formulations for eye contour were developed using roasted coffee oil in a free form (FO) and microencapsulated as MCC (FMO). The formulations were compared with a base formulation (FB). A preliminary stability study was conducted alternating 24 h periods at 5°C and 40°C during 21 days of storage. FO and FMO showed AA and greater photoprotective effect (0.18 and 0.27 mg of Trolox g⁻¹ and SPF of 13.85 and 15.29, respectively) and greater stability during storage, with less oxidation and reduction in pH compared to FB. In a subsequent study, the addition of MCC allowed incorporating compounds with potential cosmeceutical effect (2.0 g of 100 g⁻¹ diterpenes, and linoleic, palmitic, and oleic acids) with no change in the characteristics of pH (4.52), density (0.99 g mL⁻¹), consistency (0.77 N s) and viscosity index (0.25 N s). Assessors used FMO and FB formulations daily for 28 days and evaluate attributes of application and treatment. No sensory difference regarding the spreadability and stickiness of the formulations was perceived. During the period studied, the perception of benefits with the use of FMO (increase in softness, moisturize, firmness, and elasticity; improvement in the overall appearance of skin; and reduction of signs of fatigue and wrinkles/fine lines) was similar to the observed with FB. The microcapsules MSD and MCC showed potential as ingredients for use in food and dermocosmetics products. Still, specific characteristics must be considered to choose one of the methods for roasted coffee oil microencapsulation.

Key words: Starch. *Coffea arabica*. Soluble coffee. Cosmeceutical. Gelatin. Gum arabic.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

- Figura 1.1** Exemplos de microcápsulas.....28
- Figura 1.2** Modelo de spray dryer de bancada.....31
- Figura 1.3** Exemplo esquemático de coacervação complexa33
- Figura 1.4** Curva típica e parâmetros do Tempo-Intensidade calculados pelo software SENSOMAKER.....42

CAPÍTULO 2

- Figura 2.1** Ácidos graxos do óleo de café Arábica torrado. a) Porcentagem de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poliinsaturados. b) Perfil de ácidos graxos.....79

CAPÍTULO 3

- Figura 3.1** Fluxograma da produção de microcápsulas de óleo de café torrado por spray drying (a) e coacervação complexa (b).....97
- Figura 3.2** Microscopia ótica das emulsões para a produção de microcápsulas por coacervação complexa (a) e spray drying (b).....107
- Figura 3.3** Distribuição das gotas das emulsões (a) e das partículas das microcápsulas (b).....107
- Figura 3.4** Morfologia das microcápsulas de óleo de café torrado produzidas por coacervação complexa (MCC) e spray drying (MSD): microscopia ótica das MCC antes da liofilização (a) e microscopia eletrônica de varredura das microcápsulas secas MCC na forma íntegra (aumento de 600x) e rompida (5000x) (b) e MSD, íntegra (600x) e rompida (5000x) (c).....112
- Figura 3.5** Isotermas médias de sorção de microcápsulas de óleo de café MCC e MSD114
- Figura 3.6** Curvas médias e parâmetros de tempo intensidade das microcápsulas de óleo de café torrado. (a) microcápsulas adicionadas em água (b) microcápsulas adicionadas em café solúvel.....116

CAPÍTULO 4

- Figura 4.1** Imagens das formulações cosmecêuticas desenvolvidas: formulação base (FB), formulação com microcápsulas de óleo de café (FMO) e formulação com óleo de café (FO)129
- Figura 4.2** Valores de pH (a), índice de peróxido (IP)(b), atividade antioxidante (ABTS) (c) e de fator de proteção solar (FPS) (d) das formulações cosmecêuticas durante a avaliação da estabilidade preliminar pelo período de 21 dias134

CAPÍTULO 5

- Figura 5.1** Foto dos elementos do kit entregue as avaliadoras para análise sensorial das formulações154
- Figura 5.2** Imagens das formulações cosmecêuticas desenvolvidas: formulações base (FB) e formulação com microcápsulas de óleo de café (FMO)159
- Figura 5.3** Espalhabilidade das formulações cosmecêuticas. Média de triplicata; barras de erro: desvio padrão160
- Figura 5.4** Resultados da avaliação sensorial das formulações cosmecêuticas. Valores médios de 58 avaliações; barras de erro: desvio padrão161

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

Tabela 2.1	Comprimentos de onda e respectivos fatores de multiplicação para cálculo do FPS.....	73
Tabela 2.2	Caracterização físico-química do óleo de café Arábica torrado ...	77
Tabela 2.3	Perfil dos principais triacilgliceróis estimados no óleo de café Arábica torrado.....	80
Tabela 2.4	Matéria insaponificável e hidrossolúveis do óleo de café Arábica torrado.....	81
Tabela 2.5	Perfil de compostos voláteis do óleo de café arábica torrado	85

CAPÍTULO 3

Tabela 3.1	Teores de óleo superficial, óleo total e eficiência de encapsulação para microcápsulas de óleo de café torrado produzidas por coacervação complexa (MCC) e spray drying (MSD).....	109
Tabela 3.2	Caracterização das microcápsulas de óleo de café torrado produzidas por coacervação complexa (MCC) e spray drying (MSD).....	110

CAPÍTULO 4

Tabela 4.1	Composição das formulações cosmecêuticas	125
Tabela 4.2	Caracterização inicial das formulações cosmecêuticas quanto ao pH, índice de peróxidos (IP, mEq Kg ⁻¹), atividade antioxidante (ABTS, mg de Trolox g ⁻¹) e fator de proteção solar (FPS).....	130
Tabela 4.1S	Dias e condições de armazenamento utilizadas na avaliação da estabilidade preliminar	141
Tabela 4.2S	Características sensoriais das formulações durante a estabilidade preliminar	142
Tabela 4.3S	Caracterização das formulações quanto ao pH, índice de peróxidos (IP, mEq Kg ⁻¹), atividade antioxidante (ABTS, mg de	

Trolox g-1) e fator de proteção solar (FPS) na avaliação da estabilidade preliminar pelo período de 21 dias	143
---	-----

CAPÍTULO 5

Tabela 5.1	Composição das formulações cosmecêuticas (%; p/p).....	150
Tabela 5.2	Definição das características e escalas de avaliação	156
Tabela 5.3	Caracterização do perfil de diterpenos e ácidos graxos das microcápsulas de óleo de café torrado	157
Tabela 5.4	Caracterização das formulações cosmecêuticas	159

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Atividade Antioxidante
ABIC	Associação Brasileira da Indústria de Café
ABICS	Associação Brasileira da Indústria de Café Solúvel
ABTS	Ácido 2,2-azinobis-3-ethylbenzotiazolina-6-sulfônico
ANOVA	Análise de Variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
AOCS	American Oil Chemist's Society
5-ACQ	ácido 5-cafeoilquínico
C*	Croma
CC	Coacervação Complexa
CECAFÉ	Conselho dos Exportadores de Café do Brasil
Cg	Cromatógrafo Gasoso
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
D43	Diâmetro de De Brouckere
EE	Eficiência de Encapsulação
EE (λ)	Efeito eritemogênico da radiação de comprimento de onda λ
FB	Formulação Base
FMO	Formulação com Microcápsulas de Óleo de Café
FO	Formulação com Óleo de Café
FPS	Fator de Proteção Solar
GAB	Modelo de Guggeheim Anderson de Boer
h*	Tonalidade cromática
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
I(λ)	Intensidade do sol no comprimento de onda λ
ICO	International Coffee Organization
IDF	International Dairy Federation
Imáx	Intensidade Máxima
IP	Índice de Peróxido
ISSO	International Organization for Standardization
L*	Luminosidade
MCC	Microcápsulas obtidas por Coacervação Complexa

MI	Matéria Insaponificável
m0	Umidade na Monocamada
MSD	Microcápsulas Obtidas por Spray Dryer
OS	Óleo Superficial
OT	Óleo Total
Plateau 90%	Intervalo de Tempo na curva TI com Intensidade $\geq 90\%$ de Imáx
QSP	Quantidade Suficiente Para
SD	Spray Drying
TAG	Triacilgliceróis
TEAC	Trolox Equivalent Antioxidant Capacity
Tg	Temperatura de Transição Vítrea
TI	Tempo Intensidade
TI 5% e 90%	Tempo de Intensidade de 5% ou 90% de I _{max} na parte crescente da curva TI
TD 5% e 90%	Tempo de Intensidade de 5% ou 90% de I _{max} na parte decrescente da curva TI
TOT	Tempo Total de duração do estímulo na curva TI
Trolox	Ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromano-2-carboxílico
UPLC	Ultra Performance Liquid Chromatography
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Regiões do espectro ultravioleta e visível
Xw	Umidade no equilíbrio

SUMÁRIO

1	CAPÍTULO 1	20
1.1	INTRODUÇÃO	21
1.2	OBJETIVOS	24
1.2.1	Objetivo Geral.....	24
1.2.2	Objetivos Específicos	24
1.3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
1.3.1	Óleo De Café.....	24
1.3.2	Microencapsulação.....	28
1.3.2.1	Spray drying	30
1.3.2.2	Coacervação complexa	33
1.3.3	Emulsões E Sua Formação.....	35
1.3.4	Café Solúvel: Produção E Emprego De Óleo Na Formulação	37
1.3.5	Uso De Métodos Sensoriais Afetivos E Da Técnica De Tempo- Intensidade.....	39
1.3.6	Produtos Cosméticos: Definição De Cosmecêuticos, Emprego De Microencapsulados E De Derivados De Café, Estudos De Estabilidade E Avaliação Sensorial	45
	REFERÊNCIAS.....	49
2	CAPITULO 2: ATRIBUTOS DE QUALIDADE DE ÓLEO DE CAFÉ ARÁBICA TORRADO EXTRAÍDO POR PRENSAGEM: COMPOSIÇÃO, ATIVIDADE ANTIOXIDANTE, FATOR DE PROTEÇÃO SOLAR E OUTROS PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS	68
2.1	INTRODUÇÃO	68
2.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	70
2.2.1	Materiais.....	70
2.2.2	Reagentes e Padrões.....	70
2.2.3	Análises Físico Químicas	71
	Kaur CD, Saraf S. 2010. In vitro sun protection factor determination of herbal oils used in cosmetics. Pharmacognosy Res. 2, 22-25. https://doi.org/10.4103/0974-8490.60586	90

3	CAPITULO 3: COMPARAÇÃO ENTRE MICROENCAPSULADOS DE ÓLEO DE CAFÉ TORRADO PRODUZIDOS POR SPRAY DRYING E COACERVAÇÃO COMPLEXA: CARACTERÍSTICAS E EFEITO SENSORIAL	94
3.1	INTRODUÇÃO	94
3.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	97
3.2.1	Materiais.....	97
3.2.2	Microencapsulação Do Óleo De Café Por Spray Drying E Coacervação Complexa	97
3.2.3	Avaliação das Emulsões	100
3.2.4	Caracterização Das Microcápsulas	100
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	106
3.3.2	Caracterização das Microcápsulas.....	109
3.3.3	Avaliação Do Impacto Sensorial Da Aplicação Das Microcápsulas..	115
	REFERÊNCIAS.....	119
4	CAPITULO 4: FORMULAÇÕES COSMECÊUTICAS PARA A ÁREA DOS OLHOS COM ÓLEO DE CAFÉ TORRADO NA FORMA LIVRE E MICROENCAPSULADO: DESENVOLVIMENTO E ESTUDO DA ESTABILIDADE PRELIMINAR	120
4.1	INTRODUÇÃO	120
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	123
4.2.1	Materiais.....	123
4.2.2	Reagentes, Padrões E Equipamentos.....	124
4.2.3	Preparo das Formulações Cosmecêuticas	124
4.2.4	Caracterização das Formulações	126
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	128
4.3.1	Caracterização Das Formulações	128
4.3.2	Estabilidade Preliminar Das Formulações.....	132
4.4	CONCLUSÃO.....	136
	REFERÊNCIAS.....	136
	MATERIAL SUPLEMENTAR.....	141

5	CAPITULO 5: CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO SENSORIAL DE FORMULAÇÃO COSMECÊUTICA PARA A ÁREA DOS OLHOS COM MICROCÁPSULAS DE ÓLEO DE CAFÉ TORRADO	145
5.1	INTRODUÇÃO	145
5.2	MATERIAIS E MÉTODOS	147
5.2.1	Materiais	147
5.2.2	Reagentes, Padrões E Equipamentos	148
5.2.3	Caracterização Do Perfil De Ácidos Graxos E Diterpenos Das Microcápsulas	148
5.2.4	Preparo Das Formulações Cosmecêuticas	150
5.2.5	Caracterização das Formulações	151
5.2.6	Análise Sensorial Das Formulações	153
5.2.6.1	Avaliação de características de aplicação e para alegação	153
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	157
5.3.1	Caracterização Do Perfil De Ácidos Graxos E De Diterpenos Das Microcápsulas	157
5.3.2	Caracterização Das Formulações	158
5.3.3	Análise Sensorial Das Formulações	160
5.4	CONCLUSÃO	163
	REFERÊNCIAS	164
	CONCLUSÃO	172

1 CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 INTRODUÇÃO

O café é uma das bebidas mais populares e uma das commodities mais importantes do mundo (FREGA et al., 2015), estimando-se uma produção mundial de 168 milhões de sacas de 60 Kg em 2019/2020 (ICO, 2020).

Em 2019, o Brasil produziu 49,31 milhões de sacas de café (CONAB, 2019) e manteve sua posição de maior exportador mundial batendo um recorde histórico de exportação; o café solúvel representou em torno de 10% desse total (CECAFÉ, 2019). A primeira estimativa para a safra brasileira em 2020, ano de bialidade positiva, indica que o país deverá colher entre 57 e 62 milhões de sacas de café (CONAB, 2020). O Brasil é também o segundo maior consumidor mundial da bebida de café, atrás apenas dos Estados Unidos (CONAB, 2020).

O café representou 5,3% das exportações do agronegócio brasileiro em 2019 com uma receita de US\$ 5,1 bilhões, sendo os principais destinos de exportação Estados Unidos, Alemanha, Itália, Japão e Bélgica (CECAFÉ, 2019). De janeiro a maio de 2020 de acordo com Conselho dos Exportadores de Café do Brasil (Cecafé), já foram exportadas 16,6 milhões de sacas de café, dos quais em torno de 15 milhões sacas eram de café verde e 1,6 milhões de café industrializado, sendo quase a totalidade correspondente a café solúvel e uma pequena participação do café torrado e moído (8 mil sacas) (CECAFÉ, 2020).

As duas espécies de café com maior valor comercial são *Coffea arabica* L. e *Coffea canephora* Pierre ex Froehner (cafés Arábica e Robusta), que constituem em torno de 80 e 20% da produção do Brasil, respectivamente (CONAB, 2019). As espécies diferem nas características agronômicas, composição química e características sensoriais (FREGA et al., 2015). O café Arábica se destaca pelo aroma e sabor mais intenso e característico, apresentando maior valor comercial e qualidade sensorial. O café Robusta, por possuir maior teor de sólidos solúveis, é a principal matéria prima da indústria de café solúvel; é também utilizado em *blends* com o Arábica no produto torrado e moído, com a finalidade de conferir mais corpo e reduzir a acidez da bebida, ajustando-a a preferência dos consumidores e reduzindo o custo do produto.

De acordo com relatório da consultoria Euromonitor International, independentemente do tipo de produto de café, os critérios de compra mais importantes para o consumidor brasileiro são sabor, aroma e marca (EUROMONITOR

INTERNATIONAL, 2016). As propriedades sensoriais da bebida de café são pesquisadas há anos, e o aumento na exigência pela qualidade impulsionou pesquisas na academia e indústria na área de sabor e aroma (SUNARHARUM; WILLIAMS; SMYTH, 2014).

As bebidas de produtos instantâneos de café apresentam uma menor intensidade de aroma do que as obtidas com café torrado e moído, forma mais tradicional de preparo, restringindo o aumento do consumo do café solúvel (BHUMIRATANA; ADHIKARI; CHAMBERS, 2011). Alternativas para melhorar as características sensoriais de cafés solúveis têm sido propostas, entre elas a utilização do óleo de café (FREIBERGER et al., 2015).

O café é uma importante fonte de antioxidantes e o consumo regular e moderado da bebida pode reduzir a incidência de doenças crônicas degenerativas. Produtos derivados de café, como extratos do grão e de folhas e o óleo, são ainda apontados como protetores contra os efeitos da irradiação UV da luz solar, prevenindo o envelhecimento e reduzindo a incidência de câncer de pele, o que despertou a atenção para o seu uso em produtos cosméticos (ABEL et al., 2007; CHIANG et al., 2011; FARRIS, 2007; SILVERBERG et al., 2012).

Tal fato também está relacionado à demanda dos consumidores por cosméticos derivados de fontes naturais, devido a preocupação com possíveis riscos de ingredientes sintéticos à saúde (CARVALHO; ESTEVINHO; SANTOS, 2016). Devido a isso, o mercado dos produtos cosmeceuticos - cosméticos com incorporação de compostos bioativos que além das ações usuais têm benefícios terapêuticos - também vêm crescendo (KALOUTA et al., 2019).

O óleo de café é um importante coproduto da indústria e no Brasil é usualmente extraído por prensagem mecânica dos grãos torrados antes da extração do café solúvel (OLIVEIRA et al., 2005). Há um grande interesse no uso de óleo para aumentar o aroma característico em bebidas solúveis de café, e como aromatizante em produtos diversos (FRASCARELI et al., 2012a). A indústria de cosméticos tem utilizado com mais frequência o óleo de café verde (WAGEMAKER et al., 2011), mas o óleo de café torrado tem bom potencial de uso pelas propriedades nutracêuticas (CALLIGARIS et al., 2009).

Devido a susceptibilidade ao oxigênio, perdas por oxidação de aromas e de compostos de interesse podem ocorrer, sendo proposta a microencapsulação do óleo de café para evitar esses processos de degradação (FRASCARELI et al., 2012a,

2012b; FREIBERGER et al., 2015; GETACHEW; CHUN, 2016). O princípio da microencapsulação é criar uma barreira entre o núcleo (material de recheio de interesse) e o material da parede, a fim de evitar reações químicas e físicas e manter as propriedades biológicas, funcionais e físico-químicas do núcleo (BAKRY et al., 2016). Assim, a técnica de microencapsulação poderia ser uma alternativa para minimizar a perda de qualidade nutricional e de características sensoriais no óleo de café torrado.

Considerando o exposto, a presente tese teve como objetivo microencapsular óleo de café torrado e comparar os produtos obtidos por diferentes técnicas (*spray drying* e coacervação complexa), bem como propor e avaliar a aplicabilidade das microcápsulas como ingredientes em produtos de alimentos e cosméticos.

O capítulo 1 apresenta uma introdução geral, objetivos do trabalho e revisão bibliográfica sobre características do óleo de café; microencapsulação por *spray drying* e coacervação complexa; formação de emulsões para produção de microcápsulas; produção de café solúvel e emprego de óleo no produto; emprego de métodos sensoriais afetivos e da técnica de Tempo-intensidade; e produtos cosmeceuticos, destacando o emprego de microencapsulados e derivados de café na formulação, estudos de estabilidade e avaliação sensorial.

No capítulo 2 foi apresentado a composição e características físicas e químicas do óleo de café torrado obtido por prensagem empregado no estudo, mostrando seu potencial para uso em alimentos e cosméticos.

No capítulo 3, foram caracterizados os microencapsulados de óleo de café torrado produzidos por *spray drying* (MSD) e coacervação complexa (MCC), comparando as propriedades das microcápsulas obtidas e avaliando a intensidade de aroma de café durante o preparo de café solúvel com adição de microcápsulas.

Os capítulos 4 e 5 são referentes ao desenvolvimento, caracterização e aplicação de formulações cosmeceuticas para a área dos olhos empregando o microencapsulado de óleo de café torrado produzido por coacervação complexa e, tendo como referência para comparação, uma formulação base. Optou-se por utilizar o MCC nesses estudos com base nas características da microcápsula obtida, notadamente o alto teor de óleo. No capítulo 4, formulações com óleo de café torrado na forma livre e microencapsulado foram propostas, caracterizadas e avaliadas quanto a estabilidade. No capítulo 5, foram avaliadas a aceitação e os efeitos da formulação com microcápsulas de óleo de café torrado após uso por avaliadoras.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Microencapsular óleo de café torrado por *spray drying* (MSD) e por coacervação complexa (MCC) e aplicar em matrizes de interesse na área de alimentos e cosméticos.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar o óleo de café torrado;
- Produzir e caracterizar as emulsões para o preparo do óleo microencapsulado;
- Produzir e caracterizar as microcápsulas MSD e MCC quanto a eficiência de encapsulação e características das partículas;
- Aplicar os microencapsulados MSD e MCC em café solúvel, avaliando o impacto sensorial durante preparo da bebida;
- Desenvolver e caracterizar formulação cosmecêutica para a área dos olhos empregando o microencapsulado MCC;
- Avaliar a estabilidade da formulação cosmecêutica bem como sua aceitação e os efeitos do uso diário por avaliadoras.

1.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.3.1 Óleo De Café

Os lipídeos estão entre os componentes mais abundantes do café representando em torno de 4 a 11% da massa total no grão verde/cru e de 8,6 a 15,4% no café torrado (PACETTI; LUCCI; FREGA, 2015). Os lipídeos de café tem grande importância sensorial: como carreadores de aroma impedem a volatilização e perda

de sabor durante o processo de torra (WAGEMAKER et al., 2011) e contribuem para a viscosidade da bebida (PACETTI; LUCCI; FREGA, 2015).

O teor de óleo é muito dependente da espécie de café, sendo reportado como mais alto em café Arábica (até 15%) comparativamente ao Robusta (cerca de 10%) (WEI; TANOKURA, 2015), mas é menos afetado pela variedade intra-espécie (PACETTI; LUCCI; FREGA, 2015).

O teor de óleo é também afetado pelo processo de torra, mas é pouco dependente das condições (tempo e temperatura) empregadas (DIAS et al., 2014; PACETTI; LUCCI; FREGA, 2015). A diferença entre o teor de óleo dos grãos verdes e torrados é decorrente da perda de materiais na forma de CO₂, vapor de água e compostos voláteis, e degradação de polissacarídeos, aminoácidos e ácidos clorogênicos que ocorrem ao longo do processo de torra (PACETTI; LUCCI; FREGA, 2015), aumentando proporcionalmente a quantidade de lipídeos no café torrado. A composição química do óleo no café torrado varia de acordo com práticas de colheita e pós-colheita, tipo de grão de café (espécies, variedades e origens) e condições do processo de fabricação (procedimentos de secagem e processo de torra) (PACETTI; LUCCI; FREGA, 2015).

O óleo de café verde é composto principalmente de triacilgliceróis (que representam 75% do total de lipídeos) e matéria insaponificável (de 15% a 18%), contendo ainda acilgliceróis parciais (5%), ácidos graxos livres (0,5 a 4,2%) e ceras (1,5 a 2,5%) (KOLLING-SPEER; KURZROCK; SPEER, 2006, PACETTI; LUCCI; FREGA, 2015; SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006).

Os ácidos graxos encontrados em maior proporção no café são palmítico (C16: 0), esteárico (C18: 0), oleico (C18: 1), linoleico (C18: 2) e linolênico (C18: 3), sendo ainda observada a presença dos ácidos mirístico (C14: 0), palmitoleico (C16: 1), araquídico (C20: 0), eicosenóico (C20: 1) e behênico (C22: 0). O perfil de ácidos graxos é pouco afetado pelo processo de torra, mas é dependente da espécie, sendo que o café Robusta apresenta maior teor de ácido oleico (12%) e menor teor de ácido linolênico (0,9%) que o Arábica (8,3% e 1,5%, respectivamente) (MARTÍN et al., 2001).

A matéria insaponificável (MI) do café é composta por alcoóis diterpênicos, esteróis e tocoferóis (FREGA et al., 2015; PACETTI; LUCCI; FREGA, 2015). O teor e perfil de compostos da MI são dependentes da espécie de café, variando de valores médios de 14 % do total de lipídeos para café Arábica até 4 % para Robusta (WAGEMAKER et al., 2011).

Os diterpenos (cafestol, caveol, 16-O-metilcafestol e 16-O-metilcaveol) representam a porção mais abundante da MI, correspondendo a em torno de 87% para café Arábica e de 69% para Robusta. A fração de esteróis corresponde em torno de 35% da MI no Robusta e 10% no Arábica, e os tocoferóis representam cerca de 1% da MI nas duas espécies (PACETTI; LUCCI; FREGA, 2015).

O perfil de compostos da MI é alterado pelo processo de torra, onde alguns componentes podem ser degradados, e podem ser formados produtos de degradação de diterpenos (principalmente dehidrocafestol e dehidrocaveol) (PACETTI et al., 2012; SPEER; KÖLLING-SPEER, 2006).

A alta proporção de matéria insaponificável (MI) torna o óleo de café um produto diferenciado da maioria dos óleos vegetais (KOLLING-SPEER; KURZROCK; SPEER, 2006), e tem sido destacado o interesse pelos diterpenos presentes, cafestol e caveol, que possuem efeitos anticancerígeno, antioxidante, e anti-inflamatório, bem como atividade hepatoprotetora e propriedades de hidratação da pele (KIM; HWANG; JEONG, 2009; MURIEL; ARAUZ, 2010).

O óleo de café verde não é utilizado para uso comestível, embora seja amplamente empregado na indústria de cosméticos (PACETTI; LUCCI; FREGA, 2015), no entanto o óleo de café torrado é utilizado como flavorizante em alimentos e cosméticos (WAGEMAKER et al., 2011).

O óleo é um coproduto da indústria de café, podendo ser extraído por prensagem mecânica dos grãos de café torrado antes da extração do solúvel ou ainda por extração supercrítica, líquida ou gasosa. No Brasil, o método mais utilizado industrialmente é a compressão dos grãos torrados, seguida por uma filtração que objetiva remover partículas maiores (OLIVEIRA et al., 2005).

O processo de torra do café consiste em submeter os grãos a um aquecimento controlado, onde é desencadeada uma série de reações exotérmicas (CORTEZ, 2001) incluindo reação de Maillard e caramelização, com degradação de carboidratos, e hidrólise/despolimerização de proteínas e polissacarídeos (DA ROSA et al., 2016). Essas transformações são responsáveis pelas alterações de cor e sabor e a formação do aroma característico de café torrado, e é a fração lipídica (a menos alterada durante o processo) que protege os compostos aromáticos da degradação (FOLSTAR, 1985). Assim, o óleo de café torrado é a fração mais rica em compostos voláteis, contendo mais de 30 compostos responsáveis pelo aroma global da bebida (CALLIGARIS et al., 2009; HURTADO-BENAVIDES; DORADO; SÁNCHEZ-CAMARGO, 2016).

Na literatura encontram-se dados sobre óleo de cafés Arábica e Robusta, sendo a maioria de óleo de café verde, extraído com solventes ou métodos mais sofisticados como extração supercrítica; geralmente os trabalhos focam em classes de compostos específicos, como ácidos graxos e compostos voláteis (BUDRYN et al., 2012; CALLIGARIS et al., 2009; GETACHEW, CHUN, 2016; HURTADO-BENAVIDES; DORADO; SÁNCHEZ-CAMARGO, 2016; KOBELNILK et al., 2014; OLIVEIRA et al., 2005; RABA et al., 2018; ROCHA; REIS; CHAVES, 2013). Há menos dados sobre compostos da MI como diterpenos e tocoferóis e sobre a presença de cafeína e ácidos clorogênicos-componentes hidrossolúveis, que poderiam ser arrastados na prensagem (ARAÚJO; SANDI, 2006; BITENCOURT et al., 2018; OLIVEIRA et al., 2014; GONZÁLEZ et al., 2001; GUERCIA et al., 2016).

Já em relação a características físico-químicas e propriedades térmicas, essenciais para emprego tecnológico, há alguns trabalhos que focam em índices de qualidade como o índice de peróxido (BUDRYN et al., 2012; GETACHEW, CHUN, 2016; TURATTI, 2001) e propriedades térmicas (BUDRYN et al., 2012; CALLIGARIS et al., 2009; KOBELNILK et al., 2014; RABA et al., 2018) geralmente relacionando esses parâmetros com o perfil dos ácidos graxos.

O óleo de café torrado apresenta importantes aplicações, sendo adicionado, por exemplo, no café solúvel para minimizar a incidência de pó fino, impedindo a fragmentação de grânulos de café solúvel e como aromatizante e flavorizante na indústria de alimentos, em doces, biscoitos, café instantâneo, café gelado, sobremesas e pudins (OLIVEIRA et al., 2005).

Na indústria de cosméticos geralmente utiliza-se o óleo de café verde (PACETTI; LUCCI; FREGA, 2015; WAGEMAKER et al., 2011), no entanto o óleo de café torrado também tem aplicação em formulações cosméticas e preparações farmacêuticas devido a suas propriedades antioxidantes e nutracêuticas (CALLIGARIS et al., 2009) e seu uso também já foi patenteado como filtro solar (GROLLIER; PLESSIS, 1998). Além disso, DEOTALE et al. (2019) reportam que o óleo de café poderia ser ainda empregado como surfactante em alimentos e cosméticos, e em aplicações farmacêuticas, como alternativa a surfactantes sintéticos.

No entanto, sua exposição ao ar atmosférico pode resultar em perdas por oxidação de aromas e de compostos de interesse. Dessa forma, a microencapsulação

tem sido proposta para evitar tais processos de degradação (FRASCARELI et al., 2012a, 2012b; FREIBERGER et al., 2015; GETACHEW; CHUN, 2016).

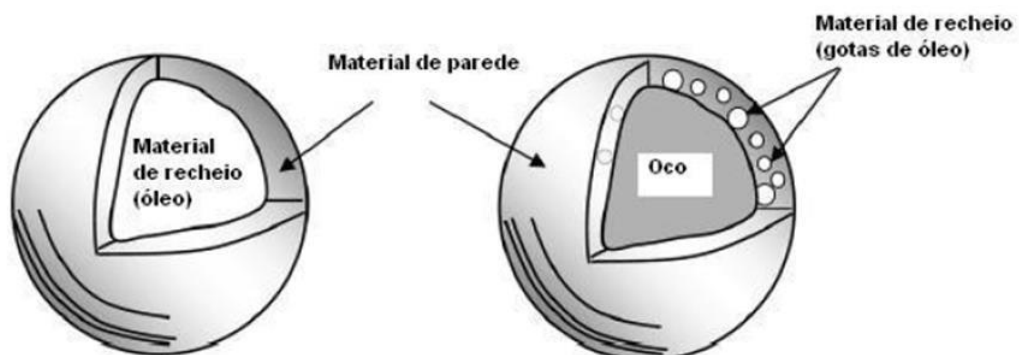
1.3.2 Microencapsulação

A microencapsulação consiste em um método onde pequenas partículas ou gotas são envolvidas por um revestimento, ou são incorporadas em uma matriz homogênea ou heterogênea, para formar pequenas partículas, chamadas de microcápsulas (GHARSALLAOUI et al., 2007). Essa técnica pode envolver substâncias sólidas, líquidas ou gasosas dentro de outra substância em uma cápsula selada muito pequena (BAKRY et al., 2016).

As cápsulas são classificadas de acordo com os diâmetros de suas partículas em nano ($< 0,2 \mu\text{m}$), micro ($0,2$ a $500 \mu\text{m}$), ou macropartículas ($> 500 \mu\text{m}$) (RÉ, 1998). Exemplos de microcápsulas são demonstrados na Figura 1.1, mostrando o material de recheio e o material de parede.

O princípio da microencapsulação consiste na criação de uma barreira entre o núcleo (material de recheio) e o material da parede, a fim de evitar reações químicas e físicas e manter as propriedades biológicas, funcionais e físico-químicas dos materiais do núcleo (BAKRY et al., 2016). Como exemplo, o microencapsulamento de óleos pode prevenir a oxidação desencadeada por umidade, íons metálicos, oxigênio e temperatura (CALVO et al., 2011; GHARSALLAOUI et al., 2007). O material do recheio pode ser gradualmente difundido através das paredes da cápsula, oferecendo assim liberação em condições desejadas (FANG; BHANDARI, 2010).

Figura 1.1 – Exemplos de microcápsulas.



Fonte: Adaptado de JAFARI et al. (2008).

Uma etapa muito importante no processo de microencapsulação é a escolha correta do material de parede, uma vez que ele afeta a eficiência do processo e a estabilidade da microcápsula. O material de parede ideal não pode ser reativo com o núcleo e deve ter capacidade de selar e manter o material de recheio dentro da cápsula e de fornecer proteção ao material de recheio contra condições adversas, bem como apresentar viabilidade econômica (GHARSALLAOUI et al., 2007; SILVA et al., 2014). Além disso, para a aplicação em alimentos, os materiais de parede não podem ter sabor desagradável e devem ser considerados seguros (GRAS – “generally recognized as safe”) (DIAS; FERREIRA; BARREIRO, 2015), o que pode restringir o uso de alguns materiais de parede usados em outras áreas. No entanto, muitas vezes, um só material não apresenta todas as características necessárias, então se utilizam misturas para obter uma eficiente encapsulação (SHAHIDI; HAN, 1993).

Os materiais de parede mais utilizados são amido, amidos modificados e derivados, dextrinas e celulose, exsudatos de plantas (galactomananas, pectina), gomas (carragena, goma arábica e alginato), polissacarídeos extraídos de outras fontes (xantana, gelana e quitosana), proteínas (do soro de leite, caseína, isolado proteico de soja, albumina e gelatina) e lipídeos (cera e parafina) (BAE; LEE, 2008; BARANAUSKIENÉ et al., 2007; RODRIGUES; GROSSO, 2008; SILVA et al., 2014; VAIDYA; BHOSALE; SINGHAL, 2006).

O processo de encapsulação tem sido utilizado nas áreas química, farmacêutica, cosmética e alimentícia sendo descritos o uso na encapsulação de óleos (ANNAMALAI et al., 2020; BAE; LEE, 2008; CARVALHO; SILVA; HUBINGER, 2014; COMUNIAN et al., 2016; FRASCARELI et al., 2012a; FREIBERGER et al., 2015; GETACHEW; CHUN, 2016; OLIVEIRA et al., 2019; SOARES et al., 2019; VEIGA et al., 2016; WANG; SHI; HAN, 2018), vitaminas (ABBAS et al., 2012; GONNET; LETHUAUT; BOURY, 2010; NESTERENKO et al., 2014), aromas (FISK et al., 2011; HAMBLETON et al., 2008; MARCUZZO et al., 2010; MONGENOT; CHARRIER; CHALIER, 2000), óleos essenciais (BARANAUSKIENÉ et al., 2007; FELIX et al., 2016; FERNANDES et al., 2014; FERNANDES; BORGES; BOTREL, 2014; SUTAPHANIT; CHITPRASERT, 2014), compostos fenólicos (COMUNIAN et al., 2016; DA ROSA et al., 2014; FANG; BHANDARI, 2010), açúcares (ROCHA-SELMÍ et al., 2013a, 2013b) e microrganismos (ECKERT et al., 2017; PATRIGNANI et al., 2017; WESTMAN et al., 2012).

Na indústria alimentícia, os ingredientes ativos são encapsulados com o objetivo de reduzir a volatilização dos aromas durante armazenamento, a reatividade do material microencapsulado em relação aos fatores ambientais e as interações indesejáveis com outros componentes dos alimentos; retardar as alterações de cor ou perda do valor nutricional; separar componentes reativos ou incompatíveis; evitar reações antecipadas de um substrato; mascarar compostos de sabor indesejável; permitir a liberação controlada, e promover a dispersão e melhor incorporação em sistemas secos e úmidos (DESAI; PARK, 2005; GIBBS et al., 1999; FÁVARO-TRINDADE; PINHO; ROCHA, 2008).

Existem vários métodos para obtenção das microcápsulas, tais como *spray drying*, *spray chilling*, coacervação complexa, gelificação iônica, extrusão, entre outros. A seleção do método deve ser feita de acordo com o tipo de material de recheio, aplicação das microcápsulas, tamanho das partículas, propriedades físico-químicas do recheio e do material de parede, mecanismo de liberação, escala de produção e custo (DIAS; FERREIRA; BARREIRO, 2015; ZUIDAM; SHIMONI, 2010).

1.3.2.1 Spray drying

A secagem por atomização ou *spray drying* (SD) é um método de microencapsulação de baixo custo utilizado em escala industrial, que possui vantagens de produzir microcápsulas de forma relativamente simples, em uma operação contínua e barata (BAKRY et al., 2016).

A remoção de água por SD é amplamente utilizada na indústria para garantir a estabilidade química e microbiológica dos produtos, auxiliando na obtenção de um produto com propriedades específicas, com redução no custo de armazenamento e transporte (GHARSALLAOUI et al., 2007).

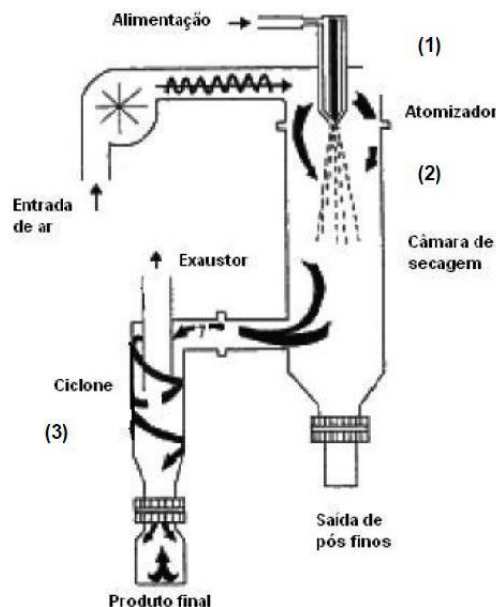
Essa técnica utiliza um secador denominado atomizador ou *spray dryer* (Figura 1.2) (AZEREDO et al., 2012), e a secagem envolve quatro etapas: preparação da dispersão, homogeneização da dispersão, atomização e desidratação das partículas atomizadas (BAKRY et al., 2016).

Inicialmente, os materiais de parede são dispersos ou dissolvidos em água sob agitação, e a solução é homogeneizada com ou sem adição de emulsificante dependendo das propriedades emulsionantes do material de parede utilizado (BAKRY et al., 2016). Se o material de recheio for hidrofílico, este pode ser solubilizado

juntamente com o de parede; se for hidrofóbico, é necessária a formação de emulsão óleo/água estável. Destaca-se novamente a importância da seleção de materiais de parede que garantam estabilidade da emulsão e tenham boas propriedades de barreira (RÉ, 1998; SHEN; QUEK, 2014).

Amidos modificados são utilizados como material de parede pelas propriedades de secagem das gotas atomizadas, com boa formação de crosta em torno das gotículas secas e que auxilia na estabilidade oxidativa dos materiais encapsulados pela baixa permeabilidade do oxigênio na matriz da parede (SHEU & ROSENBERG, 1995).

Figura 1.2 – Modelo de *spray dryer* de bancada.



Fonte: AMERI e MAA (2006).

Na etapa de atomização, ocorre a pulverização do material (solução, dispersão ou emulsão) por um bico atomizador na câmara de secagem, onde há um meio quente e seco, ocorrendo a evaporação da água e a formação de gotículas (AMERI; MAA, 2006). Uma atomização eficiente produz gotículas pequenas e uniformes, que favorecem o aquecimento e a transferência de calor e massa simultaneamente durante a secagem (VICENTE et al., 2013).

O calor do ar é transferido para as gotículas por convecção, elevando a temperatura do material, isso faz com que ocorra migração da água do interior da gotícula para a superfície e sua evaporação contínua à temperatura constante de

bulbo úmido. Quando o conteúdo de água da gotícula atinge um valor crítico, forma-se uma crosta na superfície e ocorre uma diminuição da taxa de secagem, que finaliza quando a temperatura da gotícula se igualar a temperatura do ar de secagem (GHARSALLAOUI et al., 2007). Como resultado, se obtêm a microcápsula que é separada do ar úmido e coletada na parte inferior do equipamento por meio de um ciclone (Figura 1.2) (GHARSALLAOUI et al., 2007).

Spray drying é a técnica mais comumente utilizada na encapsulação de óleos (BAKRY et al., 2016), tendo sido reportado seu uso em alimentos (ANNAMALAI et al., 2020; BOTREL et al., 2014; CARNEIRO et al., 2013; FELIX et al., 2016; FERNANDES et al., 2014; DOMIAN et al., 2014; FERNANDES; BORGES; BOTREL, 2014; GALLARDO et al., 2013; KHA et al., 2014; LIU; CHEN; TANG, 2014; OLIVEIRA et al., 2019; SHEN; QUEK, 2014; WANG; SHI; HAN, 2018), cosméticos (ADAMIEC et al., 2012; CARVALHO; SILVA; HUBINGER, 2014; FRASCARELI et al., 2012a; SARKAR et al., 2012), produtos farmacêuticos (LIU; YANG, 2011), e pesticidas (LÓPEZ et al., 2014).

1.3.2.2 Coacervação Complexa

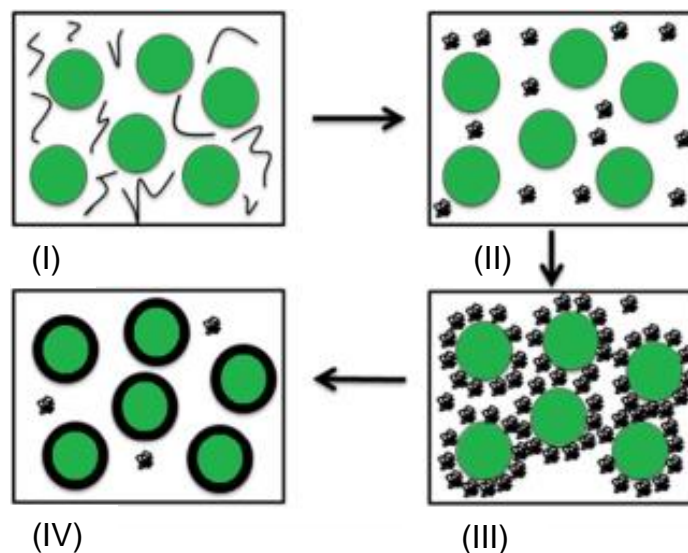
A coacervação é uma das técnicas de microencapsulação mais antigas sendo amplamente utilizada (BAKRY et al., 2016) na área alimentícia (COMUNIAN et al., 2016; DEVI et al., 2012; PIACENTINI et al., 2013; SOARES et al., 2019; SUTAPHANIT; CHITPRASERT, 2014; TAMJIDI; NASIRPOUR; SHAHEDI, 2013; TIMILSENA et al., 2016; YANG et al., 2014), farmacêutica (SOLOMON et al., 2012; SUTAPHANIT; CHITPRASERT, 2014; XIAO et al., 2014a; ZHANG et al., 2012), cosmética (MAJI et al., 2007; XIAO et al., 2014a) e em indústrias de pesticidas (DEVI; MAJI, 2011; MAJI; HUSSAIN, 2009; SOLOMON et al., 2012).

A coacervação consiste em uma separação líquido-líquido que ocorre quando há associação de um ou mais polieletrólitos numa solução promovendo a precipitação de um coacervado (GOUIN, 2004; THIES, 2007; ZUIDAM, SHIMONI, 2010). Destaca-se por não requerer uso de altas temperaturas ou solventes orgânicos (SILVA et al., 2014). Há dois tipos de coacervação, a simples, quando apenas um polímero participa da formação do coacervado, e a complexa quando dois ou mais polímeros com carga

oposta estão presentes, sendo essa a mais utilizada (THIES, 2007; ZUIDAM; SHIMONI, 2010).

A microencapsulação de óleos por coacervação complexa (CC) envolve 4 etapas (Figura 1.3). A primeira consiste na emulsificação do óleo em uma solução com dois polímeros diferentes. Geralmente são empregados polissacarídeos e proteína; as soluções de cada polímero são preparadas individualmente, e depois misturadas. Nessa etapa usualmente é utilizada uma temperatura acima da gelificação da proteína e o pH acima do ponto isoelétrico (pI). A segunda etapa consiste na separação da fase líquida da fase insolúvel rica em polímero, como resultado da atração eletrostática entre polímeros carregados causada pela redução do pH ($\text{pH} < \text{pI}$). Na terceira etapa ocorre a gelificação, com a formação do revestimento pela deposição da fase rica em polímero em torno das gotas hidrofóbicas, induzida pelo resfriamento controlado abaixo da temperatura de gelificação dos polímeros. Na última etapa, o coacervado pode ser submetido ao *cross-linking*, que consiste no endurecimento da parede das microcápsulas. Esse material pode ser desidratado posteriormente para obtenção do produto em pó (LEMETTER; MEEUSE; ZUIDAM, 2009; PIACENTINI et al., 2013).

Figura 1.3 – Exemplo esquemático de coacervação complexa.



Fonte: BAKRY et al. (2016).

Na formação do coacervado, a principal ligação envolvida é a interação eletrostática, que ocorre entre grupos amino protonados da proteína e grupos carboxil desprotonados do polissacarídeo pelo abaixamento do pH, no entanto ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas também podem contribuir (TURGEON; SCHMITT; SANCHEZ, 2007; XIAO et al., 2014b).

Outro fator importante é a temperatura, que deve ser alta no início para manter a solução dos polímeros na forma líquida, e, posteriormente, ser reduzida para permitir a gelificação e formação da parede (DORDEVIC et al., 2014).

Na técnica de coacervação, a escolha de polímero formador de parede adequado também é essencial, como já mencionado anteriormente para uma boa proteção do produto encapsulado e estabilidade da micropartícula, mas também na obtenção de eficiência no processo (BAKRY et al., 2016).

A gelatina destaca-se como o polímero com carga positiva mais utilizado na CC (SUTAPHANIT; CHITPRASERT, 2014; WANG; ADHIKARI; BARROW, 2014), devido a disponibilidade comercial e boa formação de coacervados com diversos poliânions (THIES, 2007). Usualmente emprega-se gelatina obtida da hidrólise ácida do colágeno (tipo A), com pl na faixa de 8,0 a 9,0 (THIES, 2007). Quanto aos polímeros de carga negativa, podem ser empregados goma arábica (NAKAGAWA; NAGAO, 2012), dodecil sulfato de sódio, carboximetilcelulose de sódio (LI et al., 2009), pectina (SARAVANAN; RAO, 2010), quitosana (KANG; DAI; KIM, 2012), alginato (DEVI et al., 2012) entre outros.

A coacervação é um método vantajoso, porque permite adicionar maior quantidade de material de recheio em relação ao material de parede, podendo resultar em alta eficiência de encapsulação (GOUIN, 2004). Microcápsulas produzidas por CC possuem excelentes características de liberação controlada por ruptura mecânica, variação de temperatura e pH, além de resistência ao calor (DORDEVIC et al., 2014; GOUIN, 2004). Além disso, é um método simples, de baixo custo, isento de solventes e reprodutível, sendo possível de ser utilizado em escala industrial (XIAO et al., 2014a).

O método de CC é empregado com frequência para microencapsular óleos, dentre eles o óleo de café (VEIGA et al., 2016), de peixes (PIACENTINI et al., 2013; TAMJIDI; NASIRPOUR; SHAHEDI, 2013; WANG; ADHIKARI; BARROW, 2014), de microalgas (ZHANG et al., 2012), linhaça (LIU; YANG, 2011), oliva (DEVI et al., 2012), cravo (THIMMA; TAMMISHETTI, 2003), hortelã (DONG et al., 2011), laranja (XIAO;

YU; YANG, 2011), cânfora (CHANG et al., 2006), semente de nim (DEVI; MAJI, 2009), semente de *Zanthoxylum limonella* (MAJI; HUSSAIN, 2009) entre outros.

1.3.3 Emulsões E Sua Formação

As emulsões são utilizadas em uma ampla gama de alimentos e produtos farmacêuticos, sendo um ponto crítico na microencapsulação de óleos (BAKRY et al., 2016), uma vez que muitas vezes trabalha-se em sistemas aquosos.

Emulsões são sistemas coloidais heterogêneos nos quais um líquido imiscível (fase dispersa) está disperso em outro líquido (fase dispersante), no formato de pequenas gotículas esféricas com diâmetros variando de 0,1 a 100 μm (ARAÚJO, 2012; MCCLEMENTS, 2005). As emulsões podem ser classificadas de acordo com a distribuição das fases: quando gotículas de óleo estão dispersas na fase aquosa, são denominadas tipo óleo/água (O/A); e para gotas de água dispersas em óleo, tipo água/óleo (A/O) (ARAÚJO, 2012; BAKRY et al., 2016; FANG; BHANDARI, 2010; MCCLEMENTS, 2005).

As emulsões são termodinamicamente instáveis, uma vez que as moléculas da fase dispersa tendem a se unir ao se chocarem, resultando na separação de fases. Aumento de estabilidade pode ser obtido com adição de emulsificantes com características anfifílicas, que adsorvem à superfície das gotículas durante a homogeneização formando uma membrana que previne a agregação e reduzindo a tensão superficial (ARAÚJO, 2012; FANG; BHANDARI, 2010; MCCLEMENTS, 2005). Por questões de segurança, há uma tendência a substituir emulsificantes sintéticos por biopolímeros, como polissacarídeos e proteínas ou uma combinação dos dois, os quais apresentam boas propriedades emulsificantes (BOUYER et al., 2012; SILVA et al., 2015).

Para a formação das emulsões é necessária a etapa de homogeneização, a qual consiste na mistura de dois líquidos imiscíveis. Na homogeneização primária ocorre a produção da emulsão diretamente a partir dos dois líquidos com formação de gotas relativamente grandes, enquanto que a secundária consiste na redução do diâmetro das gotas (MCCLEMENTS, 2005).

O homogeneizador é um equipamento que fornece a energia necessária para que ocorra a ruptura das gotas da fase dispersa (MCCLEMENTS, 2005), podendo ser

do tipo agitador de alta velocidade, misturador de alto cisalhamento, homogeneizador de alta pressão ou por membranas, ultrassom, microfluidizador, dentre outros (BAKRY et al., 2016; JAFARI; HE; BHANDARI, 2007). Dependendo da eficiência do equipamento, uma etapa é suficiente para produzir emulsões com gotículas pequenas (ARAÚJO, 2012; MCCLEMENTS, 2005).

Na microencapsulação de óleo, as emulsões são a primeira etapa do processo, onde o recheio é incorporado à solução do material de parede (AGHBASHLO et al., 2012; CARVALHO; SILVA; HUBINGER, 2014; SILVA et al., 2016). Parâmetros como o teor de sólidos, viscosidade e método de emulsificação afetam a eficiência de microencapsulação (JAFARI et al., 2008). Destaca-se, ainda, a importância de tamanho das gotículas da fase dispersa, já que gotículas pequenas aumentam a estabilidade, previnem a coalescência (JAFARI et al., 2008; SILVA et al., 2015) e aumentam retenção de compostos nas microcápsulas (SOOTTITANTAWAT et al., 2005).

Assim, técnicas que permitem a obtenção de emulsões com gotículas muito pequenas, como ultrassom, têm sido comparadas aos métodos convencionais (ABISMAÏL et al., 1999; CHANDRAPALA et al., 2012; CHEMAT; ZILL-E-HUMA; KHAN, 2011; DE AGUIAR et al., 2016; JAFARI; HE; BHANDARI, 2007; SHANMUGAM; ASHOKKUMAR, 2014; SILVA et al., 2015).

Ondas ultrassônicas de alta intensidade geram altas tensões de cisalhamento e gradientes de pressão no material a ser homogeneizado, rompendo as gotículas da emulsão principalmente pelo efeito da cavitação (MCCLEMENTS, 2005). A cavitação ocorre em fluidos submetidos a oscilações de pressão, onde o líquido é comprimido e, posteriormente, expandido. Com a sucessiva expansão ocorre a formação de bolhas que, no momento de nova compressão, explodem gerando ondas que deformam e rompem as gotas em gotículas menores (MCCLEMENTS, 2005; WALSTRA, 2003). Em paralelo ao efeito de cavitação, o aumento da temperatura associado à propagação dessas ondas (MCCLEMENTS, 2005; WALSTRA, 2003) afeta a eficiência da emulsificação pela redução da viscosidade da dispersão e da tensão superficial, que facilitam a ruptura das gotículas (GAIKWAD; PANDIT, 2008; MCCLEMENTS, 2005). Ressalta-se, no entanto, a necessidade de controle da temperatura, para que não ocorra comprometimento da atividade emulsificante dos biopolímeros e coalescência pelo aumento da frequência de colisões (FLOURY et al., 2003; JAFARI; HE; BHANDARI, 2007).

A formação de emulsão com auxílio de ultrassom oferece vantagens como a necessidade de menor energia de processo e a possibilidade de se obter partículas da fase dispersa em escala submícron e com distribuição estreita de tamanho de partículas, gerando emulsões mais estáveis e dispensando a adição de surfactantes para a estabilização do sistema (ABISMAÏL et al., 1999; CHEMAT; ZILL-E-HUMA; KHAN, 2011; CHENDKE; FOGLER, 1975).

1.3.4 Café Solúvel: Produção E Emprego De Óleo Na Formulação

A demanda por café solúvel tem aumentado nos últimos anos devido às mudanças nos hábitos de consumo e no estilo de vida dos consumidores, os quais buscam produtos práticos e convenientes, que podem ser facilmente preparados e em menor tempo. A exportação de café solúvel no Brasil cresceu 5,5% no ano-safra 2019/2020 batendo um recorde histórico de 4,01 milhões de sacas exportadas (ICO, 2020).

Café solúvel é definido como “o produto resultante da desidratação do extrato aquoso obtido exclusivamente do café torrado, através de métodos físicos, utilizando água como único agente extrator”. O produto é classificado de acordo com o processo de desidratação e forma de apresentação em café solúvel em pó, atomizado ou *spray dried*, café solúvel granulado ou aglomerado e café solúvel liofilizado ou *freeze-dried* (BRASIL, 1999).

No preparo de café solúvel, os grãos verdes são selecionados, classificados, torrados e submetidos a etapa de moagem/granulação, onde ocorre uma fragmentação dos grãos em partículas uniformes (CLARKE; VITZTHUM, 2001). Esse material é extraído em percoladores contínuos com água aquecida até cerca de 180 °C sob condições pressurizadas, resultando em um enriquecimento de sólidos solúveis e compostos voláteis na água (MUSSATTO et al., 2011). Na sequência, é feita a concentração, para retirada do excesso de água do extrato, e o extrato concentrado é seco por atomização ou liofilização (CLARKE; VITZTHUM, 2001; MUSSATTO et al., 2011).

Para obter café solúvel em pó, o extrato líquido é pulverizado em câmara de secagem em alta temperatura resultando em partículas secas devido à evaporação da água. O produto aglomerado é obtido em um equipamento que junta o pó (café

solúvel atomizado) e vapor sob pressão, de maneira que as partículas são fundidas para formar grânulos (partículas maiores) de fácil dissolução. Para o liofilizado, o extrato é congelado e remove-se a água por sublimação, resultando em um produto final com partículas irregulares, com qualidade sensorial geralmente superior a obtida por outros processos pelo uso de temperaturas baixas na secagem (ABICS, 2020; BRASIL, 1999).

A composição do café solúvel dependerá das condições do processamento (torra, extração, concentração e secagem), e das espécies e variedades utilizadas nos *blends* (MARCUCCI et al., 2013; NOGUEIRA; TRUGO, 2003; VIGNOLI; BASSOLI; BENASSI, 2011). O café da espécie *Coffea canephora* é a matéria prima básica da indústria de solúvel, e caracteriza-se por um maior teor de cafeína, com o aumento da intensidade de torra observa-se aumento na concentração de melanoidinas, e reduz os teores de compostos termolábeis, como ácidos clorogênicos e trigonelina (DE MORAIS et al., 2009; MARCUCCI et al., 2013; VIGNOLI; BASSOLI; BENASSI, 2011).

Durante o processamento do café solúvel, ocorrem transformações e perdas aromáticas, alterando quantitativa e qualitativamente o perfil de voláteis (FLAMENT, 2002). A menor intensidade de aroma do produto quando comparado ao café torrado e moído tradicional é um grande problema enfrentado pelas indústrias produtoras de solúvel (POLLIEN; KREBS; CHAINTREAU, 1997; ZELLER et al., 2014).

As alterações ocorrem já no processo de extração, pelo uso de altas temperaturas, mas continuam na secagem. No café solúvel obtido por *spray drying*, forma mais usual, grande parte dos voláteis é perdida em função da temperatura de processo (BASSOLI et al., 1993). Mesmo com a evolução na tecnologia de produção do solúvel e dos métodos de recuperação de aroma, há grande diferença tanto no perfil dos voláteis como na concentração destes compostos no café solúvel (POLLIEN; KREBS; CHAINTREAU, 1997; SANZ et al., 2002; ZELLER et al., 2014).

Para garantir a preservação dos compostos aromáticos ou impedir e mascarar sabores não característicos (*off-flavors*) formados pela oxidação dos componentes do óleo em cafés solúveis ou produtos de café, algumas alternativas foram propostas, sendo encontradas patentes relativas a adição de vapor de voláteis ao produto logo depois de embalado (CLINTON; PLAINS; PITCHON, 1962), extração do óleo de café torrado e retorná-lo ao produto final (KLEIN; RABEN; HERRERA, 1968) e extração criogênica do aroma e retorno ao produto (PATEL; DURCHHOLZ, 1974). Mais recentemente, começou a se destacar na literatura a possibilidade de

microencapsulação do óleo (FRASCARELI et al., 2012a, 2012b; FREIBERGER et al., 2015; GETACHEW; CHUN, 2016).

1.3.5 Uso De Métodos Sensoriais Afetivos E Da Técnica De Tempo-Intensidade

Os métodos sensoriais afetivos têm como objetivo principal avaliar a resposta por consumidores atuais ou potenciais de uma ideia ou características de um produto (MEILGAARD; CIVILLE; CARR, 1999). Podem ser realizados com o objetivo de estudar a manutenção, melhoria ou otimização de um produto, desenvolvimento de novos produtos, avaliação do potencial de mercado, revisão da categoria de um produto e suporte para reivindicações de publicidade (MEILGAARD; CIVILLE; CARR, 1999). Para produtos não alimentícios, outros fatores como a eficácia ou desempenho percebido do produto podem ser considerados (LAWLESS; HEYMANN, 2010).

No geral emprega-se equipe com 50 pessoas ou mais avaliadores, não treinados, selecionados ao acaso, mas que devem representar uma população maior, no caso o mercado consumidor, sobre o qual o analista espera obter informações. Os avaliadores devem ser consumidores habituais ou potenciais do produto a ser testado (LAWLESS; HEYMANN, 2010; MINIM, 2018).

Os testes afetivos podem ser realizados em laboratórios, locais centrais e domicílios, e entre as escalas mais empregadas estão a hedônica, do ideal e de atitude ou intenção (LAWLESS; HEYMANN, 2010; MINIM, 2018).

Os testes afetivos quantitativos determinam as respostas de um grupo de consumidores a um conjunto de perguntas sobre preferência, gosto ou atributos sensoriais que visam determinar o grau de aceitabilidade global de um produto, identificar fatores sensoriais que determinam a preferência ou medir respostas a atributos sensoriais específicos de um produto. Podem ser divididos em testes de aceitação e preferência (MEILGAARD; CIVILLE; CARR, 1999).

A preferência de um alimento pode ser dimensionada a partir da comparação entre dois ou mais produtos (STONE; SIDEL, 2004). O teste de preferência não informa sobre a aceitabilidade dos produtos, uma vez que é possível que um produto seja preferido em relação a outros, sem que nenhum seja aceitável (MEILGAARD; CIVILLE; CARR, 1999).

O teste pareado é o teste de preferência mais simples e o mais utilizado e consiste em provar duas amostras e escolher qual é a preferida (STONE; SIDEL,

2004). Testes pareados são populares devido a simplicidade e porque imitam o que os consumidores fazem ao comprar (escolhendo entre alternativas) (LAWLESS; HEYMANN, 2010). No teste de preferência pareado o avaliador deve fazer uma escolha forçada, embora em algumas variações do teste seja possível incluir uma opção sem preferência (LAWLES, HEYMANN, 2010). Geralmente é um teste bicaudal porque, não se tem conhecimento sobre qual produto é o preferido (STONE; SIDEL, 2004).

A análise sensorial descritiva é uma das ferramentas mais poderosas e sofisticadas utilizadas na ciência sensorial. Testes descritivos fornecem uma descrição qualitativa e permitem quantificar as intensidades percebidas das características sensoriais de um produto, bem como o estudo de possíveis correlações para com outros parâmetros (VARELA; ARES, 2012).

A análise descritiva tradicional geralmente é realizada por 8 a 20 avaliadores que foram treinados empregando padrões de referência e que utilizam escalas para avaliação de intensidade de um conjunto de atributos selecionados (LAWLESS; HEYMANN, 2010; VARELA; ARES, 2012). Na avaliação clássica, as propriedades sensoriais são consideradas como fenômeno estático, ou seja, utilizam um único ponto de medida (DIJKSTERHUIS; PIGGOTT, 2001) onde os avaliadores fazem uma média ao longo do tempo de análise ou integram sua resposta para um valor de intensidade único (CARDELLO; DAMÁSIO, 1996).

A percepção do aroma, sabor e textura dos alimentos, no entanto, é um fenômeno dinâmico uma vez que as sensações surgem de processos de mastigação, respiração, salivação, movimentos da língua e deglutição (DIJKSTERHUIS, 1996). Quando um alimento entra em contato com a boca, compostos voláteis e não-voláteis são liberados e transferidos aos receptores (PIGGOTT, 2000), a mudança na temperatura pela transferência de calor pode afetar a intensidade de percepção do estímulo, e a salivação é estimulada fisicamente (LEE III; PANGBORN, 1986). Mesmo, a aparentemente simples atividade de percepção do sabor é na verdade composta de uma sequência de processos complexos, os quais podem afetar a sensação final (PIGGOTT, 2000).

Nesse sentido, é interessante avaliar uma resposta sensorial temporal (DIJKSTERHUIS, 1993). A técnica Tempo-Intensidade (TI) permite quantificar a intensidade percebida de um único estímulo (velocidade e duração) ao longo do tempo de avaliação de uma amostra (CARDELLO; DA SILVA; DAMÁSIO, 1999; MONTEIRO

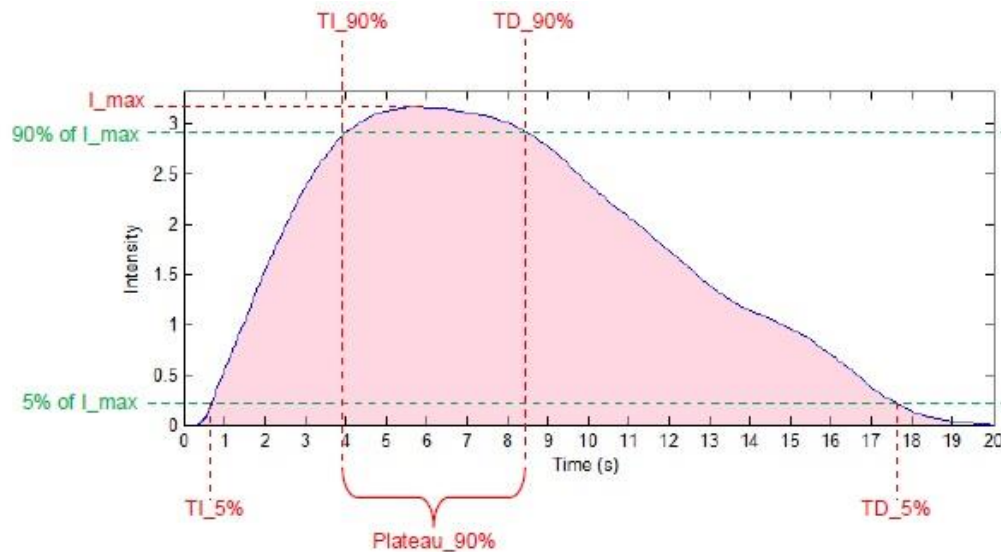
et al., 2005) sendo um complemento à informação obtida na análise sensorial clássica (CLIFF; HEYMANN, 1993; LAWLESS; HEYMANN, 2010). Quando vários atributos são avaliados, o perfil complexo de sabor ou textura pode mostrar diferenças entre produtos que se alteram ao longo do tempo depois que um produto é provado, cheirado ou sentido pela primeira vez (LAWLESS; HEYMANN, 2010). Para a maioria das sensações a intensidade percebida aumenta até um máximo e, eventualmente, diminui (KELLING; HALPERN, 1983; LAWLESS; HEYMANN, 2010). A percepção da intensidade máxima ocorre em função do tempo e da concentração do estímulo (BIRCH; O'DONNELL; MUSGRAVE, 1982), e o tempo requerido para que os sítios receptores respondam a um estímulo constante depende do tipo e da concentração dos estímulos presentes (CARDELLO; DAMÁSIO, 1996).

A forma de coleta de dados e quantificação da intensidade de estímulos, ao longo do tempo, evoluiu desde o seu surgimento, onde se utilizava registrador de carta e manipulação dos dados com um digitalizador mecânico (SCHIMITT et al., 1984), até que Guinard, Pangborn e Shoemaker (1985) desenvolveram um sistema computadorizado para avaliação da TI, onde o programa controlava a obtenção de dados e fornecia instruções aos avaliadores, e a partir daí novos sistemas utilizando interfaces digitais foram desenvolvidos. No Brasil, o primeiro programa para coleta e aquisição de dados de TI foi o “Sistema de Coleta de Dados Tempo-Intensidade – SCDTI”, desenvolvido na Universidade Estadual de Campinas. Os avaliadores registravam a percepção do estímulo em função do tempo pela movimentação do cursor do “mouse” na régua de intensidade. O programa permitia a obtenção de parâmetros das curvas (intensidade máxima, tempo para atingir a intensidade máxima, área sob a curva, platô e tempo total de duração do estímulo) e o cálculo da curva média (CARDELLO et al., 2003).

Mais recentemente, a Universidade Federal de Lavras desenvolveu um software gratuito, SENSOMAKER, para coleta e aquisição de dados TI, além de outros testes sensoriais (PINHEIRO; NUNES; VIETORIS, 2013). O avaliador marca, utilizando o “mouse”, a intensidade do atributo em uma escala na tela do computador ao longo do tempo da prova. O SENSOMAKER gera curvas individuais dos avaliadores e curvas médias da equipe, além dos parâmetros: $I_{máx}$: intensidade máxima; TI 5%: tempo em que a intensidade é de 5% de $I_{máx}$ na parte crescente da curva; TD 5%: tempo em que a intensidade é de 5% de $I_{máx}$ na parte decrescente; TI 90%: tempo quando a intensidade é 90% de $I_{máx}$ na parte crescente; TD 90%: tempo

quando a intensidade é 90% de I_{\max} na parte decrescente; Plateau 90%: intervalo de tempo em que a intensidade é $\geq 90\%$ de I_{\max} ; e Área: área sob a curva (Figura 1.4) (NUNES; PINHEIRO, 2014).

Figura 1.4 – Curva típica e parâmetros do Tempo-Intensidade calculados pelo software SENSOMAKER.



Fonte: NUNES e PINHEIRO (2014).

Para o teste TI devem ser selecionados avaliadores com habilidade em discriminar amostras, repetibilidade dos resultados e familiaridade com o computador (CARDELLO et al., 2003). O treinamento da equipe é muito importante para um melhor desempenho da técnica, no entanto, não há consenso sobre como deve ser realizado e avaliado. Peyvieux e Dijksterhuis (2001) sugeriram um protocolo de treinamento que consistia na apresentação do método, familiarização com o computador, TI com soluções básicas (doce, salgado, amargo e ácido) e treinamento com o produto real após levantamento dos atributos. Outros trabalhos citam pré-seleção com testes triangulares e familiarização com a amostra e software (AZEVEDO; SCHMIDT; BOLINI, 2015; BRITO; BOLINI, 2008; MONTEIRO et al., 2005; SOKOLOWSKY; FISCHER, 2012), utilização de avaliadores treinados em outras análises descritivas (DE SOUZA et al., 2013; MONTEIRO et al., 2005; SILVA et al., 2004), sessões de familiarização com a amostra empregando referências (CADENA; BOLINI, 2011; MORAIS; CRUZ; BOLINI, 2013; PALAZZO; BOLINI, 2009; PALAZZO; BOLINI, 2014; POTINENI; PETERSON, 2008) e sessões com produtos similares antes da sessão

com o produto real (GOTOW et al., 2015b; LUCKETT; SEO, 2017). No entanto, também existem alguns estudos de TI com avaliadores não treinados (GOTOW et al., 2015a; GOTOW et al., 2018a, 2018b).

O número de avaliadores utilizado nos estudos é diverso, variando de menos que 10 (MONTEIRO et al., 2005; PALAZZO; BOLINI, 2009; POTINENI; PETERSON, 2008; SILVA et al., 2004), entre 10 a 20 (AZEVEDO; SCHMIDT; BOLINI, 2015; BRITO; BOLINI, 2008; CADENA; BOLINI, 2011; DE SOUZA et al., 2013; MORAIS; CRUZ; BOLINI, 2013; PALAZZO; BOLINI, 2014; PEYVIEUX; DIJKSTERHUIS, 2001; SOKOLOWSKY; FISCHER, 2012; VÁZQUEZ-ARAÚJO; PARKER; WOODS, 2013), e acima de 40 avaliadores (GOTOW et al., 2015a, 2015b; GOTOW et al., 2018a, 2018b; LUCKETT; SEO, 2017).

Um número crescente de estudos utiliza métodos de TI para as avaliações de sabor, textura e liberação de aroma (LAWLESS; HEYMANN, 2010), sendo descrito seu emprego na análise de doçura (edulcorantes), textura (carnes e frutas), coesividade (massas), oleosidade (molhos de salada), adstringência e amargor (bebidas), e aroma (géis saborizados) (JÚNIOR; TEIXEIRA; AMBONI, 2007). Quanto aos produtos em estudo, na literatura há aplicações do TI em cerveja (VÁZQUEZ-ARAÚJO; PARKER; WOODS, 2013), vinho (SOKOLOWSKY; FISCHER, 2012), gelatina (PALAZZO; BOLINI, 2009), goma (POTINENI; PETERSON, 2008), sorvete (CADENA; BOLINI, 2011), chocolate (PALAZZO; BOLINI, 2014), pão (MORAIS; CRUZ; BOLINI, 2013), batata frita (LUCKETT; SEO, 2017), geleia (DE SOUZA et al., 2013), néctar (BRITO; BOLINI, 2008) dentre outros.

Alguns trabalhos relataram o uso de TI em estudos com café avaliando o gosto amargo na bebida de café orgânico torrado (SILVA et al., 2004), o gosto amargo, sabor queimado e sabor fermentado em café de diferentes classes e torras (MONTEIRO et al., 2005), gosto amargo de bebidas preparadas a partir de formulações de café conilon e café Arábica (MAXIMINO, 2018), a substituição de sacarose por outros adoçantes de alta intensidade em café espresso (AZEVEDO; SCHMIDT; BOLINI, 2015). Em vários estudos com bebidas de café enlatadas, o TI foi aplicado, para consumidores não treinados, para avaliar amargor, aroma retronasal e sabor residual, determinar o efeito do aquecimento no sabor e comparar perfis temporais nas bebidas com diferentes adoçantes (GOTOW et al., 2015a, 2015b; GOTOW et al., 2018a, 2018b).

1.3.6 Produtos Cosméticos: Definição De Cosmecêuticos, Emprego De Microencapsulados E De Derivados De Café, Estudos De Estabilidade E Avaliação Sensorial

Na última década, aumentou a preocupação dos consumidores com os possíveis riscos à saúde do uso de ingredientes sintéticos em produtos cosméticos (CARVALHO; ESTEVINHO; SANTOS, 2016). Devido a isso surgiu o mercado dos produtos cosmecêuticos, os quais foram introduzidos recentemente na indústria cosmética, sendo definidos como produtos cosméticos com incorporação de compostos bioativos, que além das ações usuais, têm benefícios terapêuticos (KALOUTA et al., 2019).

O termo cosmecêutico, foi descrito pela primeira vez por Raymond E. Reed na década de 1960 (NEWBURGER, 2009; REED, 1962) e foi popularizado posteriormente por Albert Kligman, no final da década de 1970 na Reunião Científica Nacional da Sociedade de Químicos Cosméticos citando o uso de compostos bioativos com benefícios semelhantes aos medicamentos, quer para melhorar a aparência da pele, suprimir a hiperpigmentação e proporcionar benefícios antienvhecimento (NEWBURGER, 2009; TAOFIQ et al., 2018).

Assim, os cosmecêuticos combinam as propriedades estéticas de um cosmético com a eficácia de um medicamento dermatológico (ESPINOSA-LEAL; GARCIA-LARA, 2019), sendo classificados entre produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (KAUL et al., 2018) e estendidos à proteção da pele, clareamento, bronzeamento, antienvhecimento e antirrugas, juntamente com outros usos como desodorantes, bem como para unhas e cuidado capilar (MARZUKI; WAHAB; HAMID, 2019).

A maioria dos escritórios governamentais em todo o mundo, como o FDA (Food and Drugs Administration) no Estados Unidos, não reconhecem regularmente o termo cosmecêutico, enquanto a Coréia e o Japão reconhecem legalmente três categorias de produtos: cosméticos, cosméticos funcionais e medicamentos (LINTNER et al., 2009). Essa falta de reconhecimento deste termo resultou no agrupamento desses produtos com cosméticos ou medicamentos (FDA, 2018) sendo a maioria dos produtos autorregulada apenas pela indústria de cosméticos (DRAELOS, 2009).

O mercado cosmecêutico nos últimos anos identificou vários compostos de fontes naturais com potencial para serem usados como ingredientes cosmecêuticos

(CHARLES DORNI et al., 2017; TAOFIQ et al., 2016), tais como os compostos bioativos como os fenólicos, vitaminas, terpenóides, esteróides e ácidos graxos poli-insaturados (CHARLES DORNI et al., 2017; TAOFIQ et al., 2019).

O café é uma importante fonte de antioxidantes e seu consumo pode inibir a inflamação e, portanto, reduzir o risco de doenças cardiovasculares e outras doenças inflamatórias (ANDERSEN et al., 2006). Estudos indicaram que produtos relacionados ao café tais como extrato de café, de folhas e óleo se consumidos ou aplicados topicamente são potenciais candidatos para fornecer proteção efetiva contra os efeitos da irradiação UV da luz solar, prevenindo assim o envelhecimento e fotoenvelhecimento, reduzindo também a incidência de câncer de pele não melanoma (ABEL et al., 2007; CHIANG et al., 2011; FARRIS, 2007; SILVERBERG et al., 2012). Esse fato, aliado a demanda dos consumidores por produtos derivados de fontes naturais, tem despertado atenção para o emprego do café na área cosmética.

O uso de produtos cosméticos naturais para melhorar a saúde e a beleza é uma tendência crescente (CARVALHO; ESTEVINHO; SANTOS, 2016; KALOUTA et al., 2019). O setor de cosméticos, produtos de higiene e de cuidados pessoais é muito competitivo e exigente e para obter sucesso os produtos devem se diferenciar (MARTINS et al., 2014). O uso da microencapsulação em indústrias de cosméticos tem bom potencial, uma vez que gera inovação e permite agregar alto valor nos produtos (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2001).

Produtos de higiene pessoal e cosméticos possuem compostos biologicamente ativos que geralmente são instáveis e sensíveis à luz, pH, temperatura e oxigênio. Esses bioativos podem sofrer reações indesejadas e ter sua eficácia reduzida, podendo ainda degradar o produto no qual está adicionado. Dessa forma, a microencapsulação tem como finalidade aumentar a estabilidade, proteger contra a degradação, e também direcionar e controlar a liberação de ingredientes ativos utilizados em produtos cosméticos, além de mascarar propriedades sensoriais indesejáveis dos componentes ativos, como o seu odor, textura e aparência (CASANOVA; SANTOS, 2015).

A microencapsulação vem sendo empregada no desenvolvimento de formulações cosméticas mais estáveis e eficazes, e com melhores propriedades sensoriais (LUMSDON; FRIEDMANN; GREEN, 2005; ROSEN, 2005; SOEST, 2007), podendo ser utilizada em produtos tais como géis de banho, produtos para cabelos,

protetores solares e bronzeadores, maquiagens, perfumes, sabões, esfoliantes, pastas de dente e outros (CASANOVA; SANTOS, 2015).

As microcápsulas utilizadas nos produtos cosméticos precisam permitir a liberação do núcleo na pele durante a aplicação, porém também precisam apresentar rigidez suficiente para que sua estrutura não seja modificada durante a fabricação, armazenamento ou transporte, uma vez que o material ativo deve permanecer suficientemente encapsulado no tempo desejado (HANDJANI; KAUFFMANN; HUGUENIN, 1993).

Com relação ao uso de óleo de café em produtos cosméticos, só foi relatado até o momento emprego de óleo de café verde (CARVALHO; SILVA; HUBINGER, 2014; CHIARI et al., 2014; MARTO et al., 2016; NOSARI et al., 2015; SAVIAN et al., 2011; SILVA; VIEIRA; HUBINGER, 2014; RIBEIRO et al., 2013; WAGEMAKER et al., 2016). Para outros produtos de café, Santos et al. (2017) desenvolveram uma formulação cosmeceútica para região dos olhos com extrato padronizado de café verde e Ribeiro et al. (2018) estudaram extratos de borra de café e sua incorporaram em hidrogéis para uso tópico.

Quanto ao uso de óleo de café microencapsulado para aplicação em produtos cosméticos só se tem conhecimento de trabalhos com óleo de café verde e técnica de spray drying (CARVALHO; SILVA; HUBINGER, 2014; NOSARI et al., 2015; SILVA; VIEIRA; HUBINGER, 2014) caracterizando as microcápsulas e avaliando a estabilidade oxidativa do óleo.

Durante o desenvolvimento de uma formulação cosmética, o estudo da estabilidade é essencial para fornecer indicações sobre o comportamento do produto, desde a fabricação até o final da validade. No Brasil, a Agência Nacional da Vigilância Sanitária (ANVISA) regulamenta os produtos cosméticos e define diretrizes para orientar a realização dos testes de estabilidade (BRASIL, 2020).

Antes do início das avaliações, a ANVISA recomenda que o produto seja submetido à centrifugação (30 min, 3.000 rpm); a ocorrência de instabilidade é indicativa da necessidade de reformulação. Na sequência é feito o teste de estabilidade preliminar, realizado na fase inicial do desenvolvimento com diferentes formulações em estudo. Condições extremas de temperatura são aplicadas para acelerar possíveis reações entre os componentes do produto e verificar sinais de instabilidade. A estabilidade preliminar geralmente é analisada durante quinze dias e as amostras são submetidas a aquecimento em estufas (de 37 a 50 °C) e resfriamento

em refrigeradores ou freezers (-10 a 5 °C), em ciclos de 24 h alternando resfriamento e aquecimento. As amostras são avaliadas conforme a experiência técnica, as especificações do produto ou características especiais de algum ingrediente da formulação, entretanto o mais comum é que sejam avaliadas (no tempo zero e durante o estudo) as características sensoriais (aspecto, cor, odor e sabor, quando aplicável) e físico-químicas (pH, viscosidade e densidade, ou outros) (BRASIL, 2004).

Com exceção do teste de estabilidade acelerada, o qual ainda pode ser realizado durante o desenvolvimento do produto, os outros estudos descritos no guia de estabilidade da ANVISA (teste de prateleira, teste de compatibilidade entre formulação e material de acondicionamento e teste de transporte e distribuição) são mais avançados e previstos para serem realizados em etapas posteriores, onde a formulação já está claramente definida (BRASIL, 2004).

A análise sensorial é uma ferramenta de avaliação essencial na indústria de cosméticos, sendo empregada no desenvolvimento de produtos, garantia de qualidade, marketing e inovação para avaliação das características, aceitação e alegações associadas aos produtos cosméticos. Podem ser utilizados métodos sensoriais discriminativos, descritivos e afetivos dependendo dos objetivos da pesquisa, e no protocolo é essencial definir as características dos avaliadores e condições experimentais (avaliação do produto no frasco, avaliação após uso, avaliação no rosto ou antebraço entre outros) (NORONHA, 2015).

Os métodos afetivos (aceitação e preferência) são utilizados com frequência na definição de protótipos na fase preliminar da pesquisa de mercado (escolha de fragrâncias, identificação dos atributos responsáveis pela preferência e comprovação de *claims* sensoriais) pela boa relação custo/benefício e possibilidade de serem realizados na casa do consumidor, onde o produto é avaliado em seu contexto real de uso (NORONHA, 2015).

Noronha et al. (2010) estudaram a eficácia de bases faciais, com funções maquiagem, tratamento e antienvelhecimento, pela percepção dessas características pelos consumidores. Os autores comprovaram os *claims* relacionados à função maquiagem e à melhora das características gerais da pele.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, S.; DA WEI, C.; HAYAT, K.; XIAOMING, Z. Ascorbic acid: microencapsulation techniques and trends—a review. **Food Reviews International**, v. 28, n. 4, p. 343–374, 2012.
- ABEL, E. L.; HENDRIX, S. O.; MCNEELEY, S. G.; JOHNSON, K. C.; ROSENBERG, C. A.; MOSSAVAR-RAHMANI, Y.; VITOLINS, M.; KRUGER, M. Daily coffee consumption and prevalence of nonmelanoma skin cancer in Caucasian women. **European Journal of Cancer Prevention**, v. 16, n. 5, p. 446–452, 2007.
- ABICS. Associação Brasileira da Indústria de Café Solúvel. **O café solúvel**. Disponível em: <<https://www.abics.com.br/cafe-soluvel.php>> Acesso em: 10 agosto 2020.
- ABISMAÏL, B.; CANSELIER, J. P.; WILHELM, A. M.; DELMAS, H.; GOURDON, C. Emulsification by ultrasound: Drop size distribution and stability. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 6, n. 1–2, p. 75–83, 1999.
- ADAMIEC, J.; BOROMPICHAICHARTKUL, C.; SRZEDNICKI, G.; PANKET, W.; PIRIYAPUNSAKUL, S.; ZHAO, J. Microencapsulation of kaffir lime oil and its functional properties. **Drying Technology**, v. 30, n. 9, p. 914–920, 2012.
- AGHBASHLO, M.; MOBLI, H.; MADADLOU, A.; RAFIEE, S. The correlation of wall material composition with flow characteristics and encapsulation behavior of fish oil emulsion. **Food Research International**, v. 49, n. 1, p. 379–388, 2012.
- AMERI, M.; MAA, Y.-F. Spray drying of biopharmaceuticals: stability and process considerations. **Drying Technology**, v. 24, n. 6, p. 763–768, 2006.
- ANNAMALAI, J.; ABUBACKER, Z. A.; LAKSHMI, N. M.; UNNIKRIISHNAN, P. Microencapsulation of fish oil using fish protein hydrolysate, maltodextrin, and gum arabic: effect on structural and oxidative stability. **Journal of Aquatic Food Product Technology**, v. 29, n.3, p.1-14, 2020.
- ANDERSEN, L. F.; JR, D. R. J.; CARLSEN, M. H.; BLOMHOFF, R. Consumption of coffee is associated with reduced risk of death attributed to inflammatory and cardiovascular diseases in the Iowa Women’s Health Study 1 – 4. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 83, p. 1039–1046, 2006.
- ARAÚJO, J. M. A. Emulsão/Emulsificantes. In: **Química de Alimentos - Teoria e Prática**. 5. ed. [s.l.], UFV, 2012. p. 244–287.
- ARAÚJO, J. M. A.; SANDI, D. Extraction of coffee diterpenes and coffee oil using supercritical carbon dioxide. **Food Chemistry**, v. 101, p. 1087–1094, 2006.
- AZEREDO, H. M. C.; BRITO, E. S.; BRUNO, L. M.; PINTO, G. A. S. Princípios dos métodos de conservação de alimentos. In: AZEREDO, H. M. C. (2ªEd). **Fundamentos de Estabilidade de Alimentos**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2012. p.153-155.
- AZEVEDO, B. M.; SCHMIDT, F. L.; BOLINI, H. M. A. High-intensity sweeteners in espresso coffee: ideal and equivalente sweetness and time–intensity analysis. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 50, p. 374–1381, 2015.

- BAE, E. K.; LEE, S. J. Microencapsulation of avocado oil by spray drying using whey protein and maltodextrin. **Journal of Microencapsulation**, v. 25, n. 8, p. 549–560, 2008.
- BAKRY, A. M.; ABBAS, S.; ALI, B.; MAJEED, H.; ABOUELWAFI, M. Y.; MOUSA, A.; LIANG, L. Microencapsulation of oils: a comprehensive review of benefits, techniques, and applications. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, n. 1, p. 143–182, 2016.
- BARANAUSKIENĖ, R.; BYLAITE, E.; ZUKAUSKAITE, J.; VENSKUTONIS, R. Flavour retention of peppermint (*Mentha piperita* L.) essential oil spray-dried in modified starches during encapsulation and storage. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 3027 – 3036, 2007.
- BAREL, A.; PAYE, M.; MAIBACH, H. **Handbook of cosmetic science and technology**. New York: Marcel Dekker, 2001.
- BASSOLI, D. G.; SUMI, A.P.; AKASHI, Y.; DE CASTRO, U. A. S.; OHTANI, N.; OBAYASHI, T.; NAKAYAMA, M.; SHIGEKANE, A.; TAMURA, Y.; TOMITA, M.; TAKAHASHI, M.; NARUI, N. Instant coffee with natural aroma by spray-drying. **ASIC 15th**, p. 712–718, 1993.
- BHUMIRATANA, N.; ADHIKARI, K.; CHAMBERS, E. Evolution of sensory aroma attributes from coffee beans to brewed coffee. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 10, p. 2185–2192, 2011.
- BIRCH, G. G.; O'DONNELL, K.; MUSGRAVE, R. Intensity time studies of sweetness: psychophysical evidence for localized concentration of stimulus. **Food Chemistry**, v.9, p.223-237, 1982.
- BITENCOURT, R.G.; FERREIRA, N.J.; OLIVEIRA, A.L.; CABRAL, F.A.; MEIRELLES, A.J.A. High pressure phase equilibrium of the crude green coffee oil – CO₂ – ethanol system and the oil bioactive compounds. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 133, p. 49–57, 2018.
- BOTREL, D. A.; BORGES, S. V.; FERNANDES, R. V. B.; DO CARMO, E. L. Optimization of fish oil spray drying using a protein: inulin system. **Drying Technology**, v. 32, n. 3, p. 279–290, 2014.
- BOUYER, E.; MEKHOLOUFI, G.; ROSILIO, V.; GROSSIORD, J-L.; AGNELY, F. Proteins, polysaccharides, and their complexes used as stabilizers for emulsions: Alternatives to synthetic surfactants in the pharmaceutical field? **International Journal of Pharmaceutics**, v. 436, n. 1–2, p. 359–378, 2012.
- BRASIL, Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Guia de estabilidade de produtos cosméticos**. 1ª ed. Brasília, 2004.
- BRASIL. Portaria nº 130, de 19 de fevereiro de 1999, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária. “Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Café Solúvel”. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 25 de fevereiro de 1999. Disponível em:
<http://www.anvisa.gov.br/anvisalegis/portarias/130_99.htm> Acesso em 31 março 2020.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Biblioteca de cosméticos** (14 de julho de 2020). Disponível em:
<<http://portal.anvisa.gov.br/documents/33880/4967127/Biblioteca+dos+Temas+de+C>

osm%C3%A9ticos_Vers%C3%A3o2018_Portal.pdf/75acd4c5-2926-4338-a692-8906cb76cd16> Acesso em 14 julho 2020.

BRITO, C. A. K.; BOLINI, H. M. A. Percepção temporal de doçura, amargor e sabor de fruta em néctar de goiaba adoçado com diferentes adoçantes. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 2, n. 1, p. 49-66, 2008.

BUDRYN, G.; NEBESNY, E.; ZYZELEWICZ, D.; ORACZ, J.; MIŚKIEWICZ, K.; ROSICKA-KACZMAREK, J. Influence of roasting conditions on fatty acids and oxidative changes of Robusta coffee oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 114, p.1052–1061, 2012.

CADENA, R.S.; BOLINI, H.M.A. Time-intensity analysis and acceptance test for traditional and light vanilla ice cream. **Food Research International**, v.44, n.3, p.677-683, 2011.

CALLIGARIS, S.; MUNARI, M.; ARRIGHETTI, G.; BARBA, L. Insights into the physicochemical properties of coffee oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 111, n. 12, p. 1270–1277, 2009.

CALVO, P.; CASTAÑO, A. G.; HERNÁNDEZ, M. T.; GONZÁLEZ-GÓMEZ, D. Effects of microcapsule constitution on the quality of microencapsulated walnut oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 113, n. 10, p. 1273–1280, 2011.

CARDELLO, H.M.A.B.; DAMÁSIO, M.H. Revisão: análise tempo-intensidade. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.30, n.2, p.156-165, 1996.

CARDELLO, H. M. A. B.; DA SILVA, M. A. A. P.; DAMASIO, M. H. Análise tempo-intensidade dos gostos doce e amargo de extrato de folhas de estévia (*Stévia rebaudiana* Bertoni) em doçura equivalente a sacarose a 3 e 10%. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, n.1, p. 8-14, 1999.

CARDELLO, H.M.A.B., DA SILVA, M.A.A.P., DAMÁSIO, M.H.; LOBÃO, F. Programa sistema de coleta de dados tempo-intensidade. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.37, supl., p.54-60, 2003.

CARNEIRO, H. C. F.; TONON, R. V.; GROSSO, C. R. F.; HUBINGER, M. D. Encapsulation efficiency and oxidative stability of flaxseed oil microencapsulated by spray drying using different combinations of wall materials. **Journal of Food Engineering**, v. 115, n. 4, p. 443–451, 2013.

CARVALHO, A. G. S.; SILVA, V. M.; HUBINGER, M. D. Microencapsulation by spray drying of emulsified green coffee oil with two-layered membranes. **Food Research International**, v. 61, p. 236–245, 2014.

CARVALHO, I. T.; ESTEVINHO, B. N.; SANTOS, L. Application of microencapsulated essential oils in cosmetic and personal healthcare products – a review. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 38, p. 109–119, 2016.

CASANOVA, F.; SANTOS, L. Encapsulation of cosmetic active ingredients for topical application – a review. **Journal of Microencapsulation**, v. 33, n. 1, p. 1–17, 2015.

CECAFÉ, Conselho dos Exportadores de Café do Brasil. **Relatório mensal dezembro 2019**. Disponível em:

<http://www.sapc.embrapa.br/arquivos/consorcio/informe_estatistico/CECAFE_Relatorio_Mensal_DEZEMBRO_2019.pdf> Acesso em 10 jun. 2020.

- CECAFÉ, Conselho dos Exportadores de Café do Brasil. **Relatório mensal maio 2020**. Disponível em: <<http://www.cecafe.com.br/site/wp-content/uploads/graficos/CECAFE-Relatorio-Mensal-MAIO-2020.pdf>> Acesso em 10 jun. 2020.
- CHANDRAPALA, J.; OLIVER, C.; KENTISH, S.; ASHOKKUMAR, M. Ultrasonics in food processing. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, n. 5, p. 975–983, 2012.
- CHANG, C-P.; LEUNG, T-K.; LIN, S-M.; HSU, C-C. Release properties on gelatin-gum arabic microcapsules containing camphor oil with added polystyrene. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 50, n. 2, p. 136–140, 2006.
- CHARLES DORNI, A. I.; AMALRAJ, A.; GOPI, S.; VARMA, K.; ANJANA, S. N. Novel cosmeceuticals from plants—an industry guided review. **Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants**, v. 7, p. 1-26, 2017.
- CHEMAT, F.; ZILL-E-HUMA; KHAN, M. K. Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, n. 4, p. 813–835, 2011.
- CHENDKE, P.; FOGLER, H. Macrosonics in industry: 4. Chemical Processing. **Ultrasonics**, v. 13, p. 31–37, 1975.
- CHIANG, H-M.; LIN, T-J.; CHIU, C-Y.; CHANG, C-W.; HSU, K-C.; FAN, P-C.; WEN, K-C. Coffea arabica extract and its constituents prevent photoaging by suppressing MMPs expression and MAP kinase pathway. **Food and Chemical Toxicology**, v. 49, n. 1, p. 309–318, 2011.
- CHIARI, B. G.; TROVATTI, E.; PECORARO, É.; CORRÊA, M. C.; CICARELLI, R. M. B.; RIBEIRO, S. J. L.; ISAAC, V. L. B. Synergistic effect of green coffee oil and synthetic sunscreen for health care application. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 389–393, 2014.
- CLARKE, R. J.; VITZTHUM, O. G. **Coffee: Recent Developments**. Blackwell Science: London, 2001.
- CLIFF, M.; HEYMANN, H. Development and use of time-intensity methodology for sensory evaluation: a review. **Food Research International**, v.26, n.5, p.375-385, 1993.
- CLINTON, W. P.; PLAINS, M. N. J.; PITCHON, E. Producing a stable coffee aroma. **US Pat. 3021218 A**, 1962.
- COMUNIAN, T. A.; BOILLON, M. R. G.; THOMAZINI, M.; NOGUEIRA, M. S.; DE CASTRO, I. A.; FAVARO-TRINDADE, C. S. Protection of echium oil by microencapsulation with phenolic compounds. **Food Research International**, v. 88, p. 114–121, 2016.
- CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da Safra Brasileira Café**. V.6- Safra 2020- N.1- Primeiro levantamento, janeiro 2020. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cafe>> Acesso em 15 jun. 2020.
- CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da Safra Brasileira Café**. V.5- Safra 2019- N.4- Quarto levantamento, dezembro 2019. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cafe>> Acesso em 15 jun. 2020.

- CORTEZ, J. G. **Efeito de espécies e cultivares e do processamento agrícola e industrial nas características da bebida do café**. 2001. 84 p. Tese (Doutorado em Agronomia), Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, São Paulo, 2001.
- DA ROSA, C. G.; BORGES, C. D.; ZAMBIAZI, R. C.; RUTZ, J. K.; LUZ, S. R.; KRUMREICH, F. D.; BENVENUTTI, E. V.; NUNES, M. R. Encapsulation of the phenolic compounds of the blackberry (*Rubus fruticosus*). **LWT - Food Science and Technology**, v. 58, n. 2, p. 527–533, 2014.
- DA ROSA, J. S.; FREITAS-SILVA, O.; GODOY, R. L. O.; REZENDE, C. M. Roasting Effects on Nutritional and Antinutritional Compounds in Coffee. In: JAISWAL, A. K. 1st edition. **Food Processing Technologies: Impact on Product Attributes**. Boca Raton: CRC Press, 2016. p.47-76.
- DE AGUIAR, A. C.; SILVA, L. P. S.; REZENDE, C. A.; BARBERO, G. F.; MARTÍNEZ, J. Encapsulation of pepper oleoresin by supercritical fluid extraction of emulsions. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 112, p. 37–43, 2016.
- DE MORAIS, S. A. L.; AQUINO, F. J. T.; NASCIMENTO, P. M.; NASCIMENTO, E. A.; CHANG, R. Compostos bioativos e atividade antioxidante do café conilon submetido a diferentes graus de torra. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 327–331, 2009.
- DEOTALE, S. M.; DUTTA, S.; MOSES, J. A.; ANANDHARAMAKRISHNAN, C. Coffee oil as a natural surfactant. **Food Chemistry**, v. 295, p. 180–188, 2019.
- DESAI, K. G. H.; PARK, H. J. Recent developments in microencapsulation of food ingredients. **Drying Technology**, v. 23, p.1361-1394, 2005.
- DE SOUZA, V.R.; PEREIRA, P.A.P.; PINHEIRO, A.C.M.; BOLINI, H.M.A.; BORGES, S.V.; QUEIROZ, F. Analysis of various sweeteners in low-sugar mixed fruit jam: equivalent sweetness, time-intensity analysis and acceptance test. **International Journal of Food Science and Technology**, v.48, p.1541–1548, 2013.
- DEVI, N.; HAZARIKA, D.; DEKA, C.; KAKATI, D. K. Study of complex coacervation of gelatin a and sodium alginate for microencapsulation of olive oil. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 49, p. 936–945, 2012.
- DEVI, N.; MAJI, T. K. A Novel microencapsulation of neem (*Azadirachta indica A. Juss.*) seed oil (NSO) in polyelectrolyte complex of κ-carrageenan and chitosan. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, p. 1576–1583, 2009.
- DEVI, N.; MAJI, T. K. Study of complex coacervation of gelatin a with sodium carboxymethyl cellulose: microencapsulation of neem (*Azadirachta indica A. Juss.*) seed oil (NSO). **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, v. 60, p. 1091–1105, 2011.
- DIAS, M. I.; FERREIRA, I. C. F. R.; BARREIRO, M. F. Microencapsulation of bioactives for food applications. **Food & Function**, v.6, p. 1035–1052, 2015.
- DIAS, R. C. E.; FARIA-MACHADO, A. F.; MERCADANTE, A. Z.; BRAGAGNOLO, N.; BENASSI, M. T. Roasting process affects the profile of diterpenes in coffee. **European Food Research and Technology**, v. 239, n. 6, p. 961-970, 2014.
- DIJKSTERHUIS, G. B. Principal component analysis of time-intensity bitterness curves. **Journal of Sensory Studies**, v.8, n. 4, p. 317-328, 1993.

DIJKSTERHUIS, G. Time–intensity methodology: review and preview. **Proceedings, COST96 Meeting: Interaction of Food Matrix with Small Ligands Influencing Flavour and Texture**, Dijon, France, November 20, 1996.

DIJKSTERHUIS, G. B.; PIGGOTT, J. R. Dynamic methods of sensory analysis. **Trends in Food Science & Technology**, v. 11, p. 284-290, 2001.

DOMIAN, E.; SUŁEK, A.; CENKIER, J.; KERSCHKE, A. Influence of agglomeration on physical characteristics and oxidative stability of spray-dried oil powder with milk protein and trehalose wall material. **Journal of Food Engineering**, v. 125, n. 1, p. 34–43, 2014.

DONG, Z.; MA, Y.; HAYAT, K.; JIA, C.; XIA, S.; ZHANG, X. Morphology and release profile of microcapsules encapsulating peppermint oil by complex coacervation. **Journal of Food Engineering**, v. 104, n. 3, p. 455–460, 2011.

DORDEVIC, V.; BALANC, B.; BELSCAK-CVITANOVIC, A.; LEVIC, S.; TRIFKOVIC, K.; KALUSEVIC, A.; KOSTIC, I.; KOMES, D.; BUGARSKI, B.; NEDOVIC, V. Trends in encapsulation technologies for delivery of food bioactive compounds. **Food Engineering Reviews**, v. 7, n. 4, p. 452–490, 2014.

DRAELOS, Z. D. Cosmeceuticals: undefined, unclassified, and unregulated. **Clinics in Dermatology**, v. 27, n. 5, p. 431–434, 2009.

ECKERT, V.; SERPA, V. G.; SANTOS, A. C. F.; COSTA, S. M.; DALPUBEL, V.; LEHN, D. N.; SOUZA, C. F. V. Microencapsulation of *Lactobacillus plantarum* ATCC 8014 through spray drying and using dairy whey as wall materials. **LWT - Food Science and Technology**, v. 82, p.176-183, 2017.

ESPINOSA-LEAL, C. A.; GARCIA-LARA, S. Current methods for the discovery of new active ingredients from natural products for cosmeceutical applications. **Planta Medica**, v. 85, n. 7, p. 535–551, 2019.

EUROMONITOR INTERNATIONAL. **Tendências do mercado do café**. Relatório preparado para a Associação Brasileira da Indústria de Café (ABIC), Abril, 2016.

FANG, Z.; BHANDARI, B. Encapsulation of polyphenols - A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 21, n. 10, p. 510–523, 2010.

FARRIS, P. Idebenone, green tea, and Coffeeberry® extract: new and innovative antioxidants. **Dermatologic Therapy**, v. 20, p. 322–329, 2007.

FÁVARO- TRINDADE, C. S.; PINHO, S. C.; ROCHA, G. A. Revisão: Microencapsulação de ingredientes alimentícios. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 11, n. 2, p. 103-112, 2008.

FDA. U.S. Food & Drug Administration. **Cosmetics “Cosmeceutical”**. 2018. Disponível em: <<https://www.fda.gov/cosmetics/cosmetics-labeling-claims/cosmeceutical#:~:text=The%20term%20%22cosmeceutical%22%20has%20no,drug%2C%20a%20cosmetic%20or%20both.>> Acesso em 02 jun. 2020.

FELIX, P. H. C.; BIRCHAL, V. S.; BOTREL, D. A.; MARQUES, G. R.; BORGES, S. V. Physicochemical and thermal stability of microparticles of cinnamon essential oil by spray drying. **Journal of Food Processing and Preservation**, v.41, n.3, p. 1–9, 2016.

- FERNANDES, R. V. D. B.; BORGES, S. V.; BOTREL, D. A. Gum arabic/starch/maltodextrin/inulin as wall materials on the microencapsulation of rosemary essential oil. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, n. 1, p. 524–532, 2014.
- FERNANDES, R. V. D. B.; MARQUES, G. R.; BORGES, S. V.; BOTREL, D. A. Effect of solids content and oil load on the microencapsulation process of rosemary essential oil. **Industrial Crops and Products**, v. 58, p. 173–181, 2014.
- FISK, I. D.; LINFORTH, R. S. T.; TAYLOR, A. J.; GRAY, D. A. Aroma encapsulation and aroma delivery by oil body suspensions derived from sunflower seeds (*Helianthus annuus*). **European Food Research and Technology**, v. 232, n. 5, p. 905–910, 2011.
- FLAMENT, I. **Coffee Flavor Chemistry**. John Wiley & Sons. 2002. 410p.
- FLOURY, J.; DESRUMAUX, A.; AXELOS, M. A. V.; LEGRAND, J. Effect of high pressure homogenisation on methylcellulose as food emulsifier. **Journal of Food Engineering**, v. 58, n. 3, p. 227–238, 2003.
- FOLSTAR, P. Lipids. In: CLARKE, R.J.; MACRAE, R. (Ed). **Coffee-Chemistry**. London/New York: Elsevier Applied Science Publishers, 1985. v. 1, p. 203-220.
- FRASCARELI, E. C.; SILVA, V. M.; TONON, R. V.; HUBINGER, M. D. Effect of process conditions on the microencapsulation of coffee oil by spray drying. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 3, p. 413–424, 2012a.
- FRASCARELI, E. C.; SILVA, V. M.; TONON, R. V.; HUBINGER, M. D. Determination of critical storage conditions of coffee oil microcapsules by coupling water sorption isotherms and glass transition temperature. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 47, n. 5, p. 1044–1054, 2012b.
- FREGA, N. G.; PACETTI, D.; MASSIMO, M.; BALZANO, M. Authentication of Coffee Blends. In: PREEDY, V. R. **Coffee in Health and Disease Prevention**. 1st Edition. London, England: Academic Press, 2015. p.107-115.
- FREIBERGER, E. B.; KAUFMANN, K. C.; BONA, E.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C.; LEIMANN, F. V.; GONÇALVES, O. H. Encapsulation of roasted coffee oil in biocompatible nanoparticles. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, n. 1, p. 381–389, 2015.
- GAIKWAD, S. G.; PANDIT, A. B. Ultrasound emulsification: Effect of ultrasonic and physicochemical properties on dispersed phase volume and droplet size. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 15, n. 4, p. 554–563, 2008.
- GALLARDO, G.; GUIDA, G.; MARTINEZ, V.; LÓPEZ, M. C.; BERNHARDT, D.; BLASCO, R.; PEDROZA-ISLAS, R.; HERMIDA, L. G. Microencapsulation of linseed oil by spray drying for functional food application. **Food Research International**, v. 52, n. 2, p. 473–482, 2013.
- GETACHEW, A. T.; CHUN, B. S. Optimization of coffee oil flavor encapsulation using response surface methodology. **LWT - Food Science and Technology**, v. 70, 2016.
- GHARSALLAOUI, A.; ROUDAUT, G.; CHAMBIN, O.; VOILLEY, A.; SAUREL, R. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. **Food Research International**, v. 40, n. 9, p. 1107–1121, 2007.

- GIBBS, B. F.; KERMASHA, S.; ALLI, I.; MULLIGAN, C. N. Encapsulation in the food industry: a review. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v. 50, n. 3, p. 213–224, 1999.
- GONNET, M.; LETHUAUT, L.; BOURY, F. New trends in encapsulation of liposoluble vitamins. **Journal of Controlled Release**, v. 146, n. 3, p. 276–290, 2010.
- GONZÁLEZ, A.G.; PABLOS, F.; MARTÍN, M.J.; LEÓN-CAMACHO, M.; VALDENEBRO, M. S. HPLC analysis of tocopherols and triglycerides in coffee and their use as authentication parameters. **Food Chemistry**, v. 73, p. 93–101, 2001.
- GOTOW, N.; ESUMI, S.; KUBOTA, H.; KOBAYAKAWA, T. Comparison of temporal profiles among sucrose, sucralose, and acesulfame potassium after swallowing sweetened coffee beverages and sweetened water solutions. **Beverages**, v. 28, n. 4, p. 2-12, 2018a.
- GOTOW, N.; MORITANI, A.; HAYAKAWA, Y.; AKUTAGAWA, A.; HASHIMOTO, H.; KOBAYAKAWA, T. Development of a Time–Intensity evaluation system for consumers: measuring bitterness and retronasal aroma of coffee beverages in 106 untrained panelists. **Journal of Food Science**, v. 80, n. 6, p. 1343- 1351, 2015a.
- GOTOW, N.; MORITANI, A.; HAYAKAWA, Y.; AKUTAGAWA, A.; HASHIMOTO, H.; KOBAYAKAWA, T. Effect of a warm-up sample on stabilizing the performance of untrained panelists in time–intensity evaluation. **Journal of Sensory Studies**, v. 33, p. 1-12, 2018b.
- GOTOW, H.; MORITANI, A.; HAYAKAWA, Y.; AKUTAGAWA, A.; HASHIMOTO, H.; KOBAYAKAWA, T. High consumption increases sensitivity to after-flavor of canned coffee beverages. **Food Quality and Preference**, v. 44, p.162–171, 2015b.
- GOUIN, S. Microencapsulation: Industrial appraisal of existing technologies and trends. **Trends in Food Science and Technology**, v. 15, n. 7–8, p. 330–347, 2004.
- GROLLIER, J.F.; PLESSIS, S. Use of coffee bean oil as a sun filter. **US Patent US4793990**, 1998.
- GUERCIA, E.; BERTI, F.; NAVARINI, L.; DEMITRI, N.; FORZATO, C. Isolation and characterization of major diterpenes from *C. canephora* roasted coffee oil. **Tetrahedron: Asymmetry**, v. 27, p. 463 649–656, 2016.
- GUINARD, J. X.; PANGBORN, R. M.; SHOEMAKER, C. F. Computerized procedure for the time-intensity sensory measurement. **Journal of Food Science**, v. 50, p. 543-544, 1985.
- HAMBLETON, A.; DEBEAUFORT, F. BENEY, L.; KARBOWIAK, T.; VOILLEY, A. Protection of active aroma compound against moisture and oxygen by encapsulation in biopolymeric emulsion-based edible films. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 3, p. 1058–1063, 2008.
- HANDJANI, R.; KAUFFMANN, M.; HUGUENIN, F. Process for the preparation of alginate capsules, apparatus for producing said capsules and cosmetic compositions containing said capsules. **US patent 5204111**, 1993.
- HURTADO-BENAVIDES, A.; DORADO, D. A.; SÁNCHEZ-CAMARGO, A. D. P. Study of the fatty acid profile and the aroma composition of oil obtained from roasted Colombian coffee beans by supercritical fluid extraction. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 113, p. 44–52, 2016.

- JAFARI, S. M.; ASSADPOOR, E.; HE, Y.; BHANDARI, B. Encapsulation efficiency of food flavours and oils during spray drying. **Drying Technology**, v. 26, n. 7, p. 816–835, 2008.
- JAFARI, S. M.; HE, Y.; BHANDARI, B. Production of sub-micron emulsions by ultrasound and microfluidization techniques. **Journal of Food Engineering**, v. 82, n. 4, p. 478–488, 2007.
- JÚNIOR, N.G.C.; TEIXEIRA, E.; AMBONI, R. D.M.C. Método Tempo-intensidade: Revisão. **Boletim Ceppa**, v. 25, n. 1, p. 1-14, 2007.
- KALOUTA, K.; ELENI, P.; BOUKOUVALAS, C.; VASSILATOU, K.; KROKIDA, M. Dynamic mechanical analysis of novel cosmeceutical facial creams containing nano-encapsulated natural plant and fruit extracts. **Journal of Cosmetic Dermatology**, v. 00, p. 1–9, 2019.
- KANG, M. K.; DAI, J.; KIM, J. C. Ethylcellulose microparticles containing chitosan and gelatin: PH-dependent release caused by complex coacervation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 1, p. 355–359, 2012.
- KAUL, S.; GULATI, N.; VERMA, D.; MUKHERJEE, S.; NAGAICH, U. Role of Nanotechnology in Cosmeceuticals: A Review of Recent Advances. **Journal of Pharmaceutics**, v. 2018, p. 1–19, 2018.
- KELLING, S. T.; HALPERN, B. P. Taste flashes: reaction times, intensity, and quality. **Science**, v. 219, n. 4583, p.412-414, 1983.
- KHA, T. C.; NGUYEN, M. H.; ROACH, P. D.; STATHOPOULOS, C. E. Microencapsulation of gac oil by spray drying: Optimization of wall material concentration and oil load using response surface methodology. **Drying Technology**, v. 32, n. 4, p. 385–397, 2014.
- KIM, H. G.; HWANG, Y. P.; JEONG, H. G. Caveol blocks STAT3 phosphorylation and induces apoptosis in human lung adenocarcinoma A549 cells. **Toxicology Letters**, v. 187, p. 28–34, 2009.
- KLEIN, P.; RABEN, I.; HERRERA, W. R. Aromatization of instant coffee. **US Pat. 3406074 A**, 1968.
- KOBELNILK, M.; FONTANARI, G. G.; CASSIMIRO, D. L.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S. Thermal behavior of coffee oil (Robusta and Arabica species). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.115, p. 2045–2052, 2014.
- KOLLING-SPEER, I.; KURZROCK, T.; SPEER, K. Tocopherols in green coffees harvested in different years. In: **Proceedings of the 21st international scientific colloquium on coffee**, Montpellier, 2006.
- ICO. INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION. **Coffee Market Report**. April 2020. Disponível em: <<http://www.ico.org/documents/cy2019-20/cmr-0420-e.pdf>> Acesso em 15 jun. 2020.
- LAWLESS, H.T.; HEYMANN, H. **Sensory evaluation of food: principles and practices**. 2nd ed., New York: Springer, 2010. 596p.
- LEE III, W. E.; PANGBORN, R. M. Time-intensity: the temporal aspects of sensory perception. **Food Technology**, v. 40, n.11, p.71-78, 1986.

- LEMETTER, C. Y. G.; MEEUSE, F. M.; ZUIDAM, N. J. Control of the morphology and the size of complex coacervate microcapsules during scale-up. **AIChE Journal**, v. 55, n. 6, p. 1487–1496, 2009.
- LI, W.; WU, G.; CHEN, H.; WANG, M. Preparation and characterization of gelatin/SDS/NaCMC microcapsules with compact wall structure by complex coacervation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 333, n. 1–3, p. 133–137, 2009.
- LINTNER, K.; MAS-CHAMBERLIN, C.; MONDON, P.; PESCHARD, O.; LAMY, L. Cosmeceuticals and active ingredients. **Clinics in Dermatology**, v. 27, n. 5, p. 461–468, 2009.
- LIU, F.; CHEN, Z.; TANG, C. H. Microencapsulation properties of protein isolates from three selected phaseolus legumes in comparison with soy protein isolate. **LWT - Food Science and Technology**, v. 55, n. 1, p. 74–82, 2014.
- LIU, T.-T.; YANG, T.-S. Optimization of emulsification and microencapsulation of evening primrose oil and its oxidative stability during storage by response surface methodology. **Journal of Food Quality**, v. 34, p. 64–73, 2011.
- LÓPEZ, A.; CASTRO, S.; ANDINA, M. J.; URES, X.; MUNGUÍA, B.; LLABOT, J. M.; DELLACASSA, E.; PALMA, S.; DOMÍNGUEZ, L. Insecticidal activity of microencapsulated *Schinus molle* essential oil. **Industrial Crops and Products**, v. 53, p. 209–216, 2014.
- LUCKETT; C. R.; SEO, H-S. The effects of both chewing rate and chewing duration on temporal flavor perception. **Chemosensory Perception**, v.10, p. 13–22, 2017.
- LUMSDON, S.O.; FRIEDMANN, T. E.; GREEN, J.H. Encapsulation of oils by coacervation. **WIPO Patent WO/2005/105290**, 2005.
- MAJI, T. K.; BARUAH, I.; DUBE, S.; HUSSAIN, M. R. Microencapsulation of *Zanthoxylum limonella* oil (ZLO) in glutaraldehyde crosslinked gelatin for mosquito repellent application. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 4, p. 840–844, 2007.
- MAJI, T. K.; HUSSAIN, M. R. Microencapsulation of *Zanthoxylum Limonella* Oil (ZLO) in genipin crosslinked chitosan–gelatin complex for mosquito repellent application. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 111, p. 779–785, 2009.
- MARCUCCI, C. T.; ALMEIDA, M. B.; NIXDORF, S. L.; BENASSI, M. T. Teores de trigonelina, ácido 5-cafeoilquínico, cafeína e melanoidinas em cafés solúveis comerciais brasileiros. **Química Nova**, v. 36, n. 4, p. 544-548, 2013.
- MARCUZZO, E.; SENSIDONI, A.; DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A. Encapsulation of aroma compounds in biopolymeric emulsion based edible films to control flavour release. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 3, p. 984–988, 2010.
- MARTÍN, M. J.; PABLOS, F.; GONZÁLEZ, G.; VALDENEBRO, M. S.; LÉON-CAMACHO, M. Fatty acid profiles as discriminant parameters for coffee varieties differentiation. **Talanta**, v. 54, p. 291–297, 2001.
- MARTINS, I. M.; BARREIRO, M. F.; COELHO, M. RODRIGUES, A. E. Microencapsulation of essential oils with biodegradable polymeric carriers for cosmetic applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 245, p. 191–200, 2014.
- MARTO, J.; GOUVEIA, L. F.; CHIARI, B. G.; PAIVA, A.; ISAAC, V.; PINTO, P.; SIMÕES, P.; ALMEIDA, A. J.; RIBEIRO, H. M. The green generation of sunscreens:

- Using coffee industrial sub-products. **Industrial Crops and Products**, v. 80, p. 93–100, 2016.
- MARZUKI, N. H. C.; WAHAB, R. A.; HAMID, M. A. An overview of nanoemulsion: Concepts of development and cosmeceutical applications. **Biotechnology and Biotechnological Equipment**, v. 33, n. 1, p. 779–797, 2019.
- MAXIMINO, R. C. **Límiões sensoriais para concentração de café conilon (*Coffea canephora*) no café Arábica (*Coffea arabica*), perfil sensorial pela análise tempo-intensidade e percepção dos consumidores em relação à bebida**. 2018. 100f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, 2018.
- McCLEMENTS, D.J. **Food Emulsions: Principles, Practice and Techniques**. 2.ed. Boca Raton: CRC Press., 2005. 609 p.
- MEILGAARD, M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B. T. **Sensory Evaluation Techniques**. 3ed. Boca Raton: Crc Press., 1999. 416p.
- MINIM, V. P. R. **Análise Sensorial- Estudos com Consumidores**. 4. ed. Viçosa: Editora UFV, 2018. 379p.
- MONGENOT, N.; CHARRIER, S.; CHALIER, P. Effect of ultrasound emulsification on cheese aroma encapsulation by carbohydrates. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 3, p. 861–867, 2000.
- MONTEIRO, M. A.; MINIM, V. P. R.; SILVA, A. F.; CHAVES, J.B.P.; CARDELLO, H. M. A. B. Perfil sensorial da bebida café (*Coffea arabica* L.) determinado por análise Tempo-Intensidade. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n.4, p.772-780, 2005.
- MORAIS, E.C.; CRUZ, A.G.; BOLINI, H.M.A. Gluten-free bread: multiple time-intensity analysis, physical characterization and acceptance test. **International Journal of Food Science & Technology**, v.48, n.10, p.2176-2184, 2013.
- MURIEL, P.; ARAUZ, J. Coffee and liver diseases. **Fitoterapia**, v. 81, n. 5, p. 297–305, 2010.
- MUSSATTO, S. I.; MACHADO, E. M. S.; MARTINS, S.; TEIXEIRA, J. A. Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. **Food and Bioprocess Technology**, v. 4, n. 5, p. 661–672, 2011.
- NAKAGAWA, K.; NAGAO, H. Microencapsulation of oil droplets using freezing-induced gelatin-acacia complex coacervation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 411, p. 129–139, 2012.
- NESTERENKO, A.; ALRIC, I.; SILVESTRE, F.; DURRIEU, V. Comparative study of encapsulation of vitamins with native and modified soy protein. **Food Hydrocolloids**, v. 38, p. 172–179, 2014.
- NEWBURGER, A. E. Cosmeceuticals: myths and misconceptions. **Clinics in Dermatology**, v. 27, n. 5, p. 446–452, 2009.
- NOGUEIRA, M.; TRUGO, L. C. Distribuição de isômeros de ácido clorogênico e teores de cafeína e trigonelina em cafés solúveis brasileiros. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. 2, p. 296–299, 2003.

- NORONHA, R. L. F. Análise sensorial de produtos cosméticos. In: LEONARDI, G. R.; SPERS, V. R. E. **Cosmetologia e empreendedorismo: perspectivas para a criação de novos negócios**. 1ªEd. Editora: Pharmabooks, 2015, p.289-311.
- NORONHA, R. L. F.; BRAGHETTO, C. P.; FERREIRA, L. D.; PASSOS, J. L. Comprovação de claims relacionados a benefícios sensoriais em produto de maquiagem. **Brazilian Journal of Food Technology**, p. 49–54, 2010.
- NOSARI, A. B. F. L.; LIMA, J. F.; SERRA, O. A.; FREITAS, L. A. P. Improved green coffee oil antioxidant activity for cosmetic purpose by spray drying microencapsulation. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 25, p. 307–311, 2015.
- NUNES, C. A.; PINHEIRO, A. C. M. SensoMaker user guide. Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais, Brasil, 2014. Disponível em: <http://www.ufla.br/sensomaker/wp-content/uploads/SensoMaker_User_Guide_1-8.pdf> Acesso em 29 Abril 2020.
- OLIVEIRA, A. L.; CRUZ, P.M.; EBERLIN, M.N.; CABRAL, F.A. Brazilian roasted coffee oil obtained by mechanical expelling: compositional analysis by GC-MS. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 4, p. 677–682, 2005.
- OLIVEIRA, J. P.; BARROSO, L. A.; JÚLIO, A.; CAPARICA, R.; MACEDO, M. J.; SILVA, F. N.; HORTA, M. G.; SOARES, J. F.; ALMEIDA, T. S.; JÚNIOR, A.; CARNEIRO, G.; FONTE, P. F.; COSTA, J. M. G. Preparation and characterization of microparticles loaded with seed oil of Caatinga passion fruit obtained by spray drying. **Biomedical and Biopharmaceutical Sciences**, v. 16, n. 1, p. 97- 104, 2019.
- OLIVEIRA, P.M.A.; ALMEIDA, R.H.; OLIVEIRA, N. A.; BOSTYN, S.; GONÇALVES, C.B.; OLIVEIRA, A.L. Enrichment of diterpenes in green coffee oil using supercritical fluid extraction - Characterization and comparison with green coffee oil from pressing. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 95, p.137–145, 2014.
- PACETTI, D.; BOSELLI, E.; BALZANO, M.; FREGA, N. G. Authentication of italian espresso coffee blends through the GC peak ratio between caveol and 16- O - methylcafestol. **Food Chemistry**, v. 135, n. 3, p. 1569–1574, 2012.
- PACETTI, D.; LUCCI, P.; FREGA, N. G. Unsaponifiable Matter of Coffee. In: PREEDY, Victor R. **Coffee in Health and Disease Prevention**. 1st Edition. London: Academic Press, 2015. p.119- 127.
- PALAZZO, A.B.; BOLINI, H.M.A. Multiple time-intensity analysis and acceptance of raspberry-flavored gelatin. **Journal of Sensory Studies**, v.24, n.5, p.648-663, 2009.
- PALAZZO, A.B.; BOLINI, H.M.A. Multiple time-intensity analysis: sweetness, bitterness, chocolate flavor and melting rate of chocolate with sucralose, rebaudioside and neotame. **Journal of Sensory Studies**, v.29, p.21-32, 2014.
- PATEL, J. M.; DURCHHOLZ, R. F. Cryogenic Aromatization of instant coffee. **US Pat. 3823241**, 1974.
- PATRIGNANI, F.; SIROLI, L.; SERRAZANETTI, D. I.; BRASCHI, G.; BETORET, E.; REINHEIMER, J. A.; LANCIOTTI, R. Microencapsulation of functional strains by high pressure homogenization for a potential use in fermented milk. **Food Research International**, v.97, p. 250–257, 2017.

- PEYVIEUX, C.; DIJKSTERHUIS, G. Training a sensory panel for TI: A case study. **Food Quality and Preference**, v.12, p.19–28, 2001.
- PIACENTINI, E.; GIORNO, L.; DRAGOSAVAC, M. M.; VLADISAVLJEVIC, G. T.; HOLDICH, R. G. Microencapsulation of oil droplets using cold water fish gelatine/gum arabic complex coacervation by membrane emulsification. **Food Research International**, v. 53, n. 1, p. 362–372, 2013.
- PIGGOTT, J. R. Dynamism in flavour science and sensory methodology. **Food Research International**, v.33, p.191-197, 2000.
- PINHEIRO, A. C. M.; NUNES, C. A.; VIETORIS, V. SensoMaker: a tool for sensorial characterization of food products. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 37, n. 3, p. 199–201, 2013.
- POLLIEN, P.; KREBS, Y.; CHAINTREAU, A. **Comparison of a brew and an instant coffee using a new GC-olfactometric method**. ASIC-17eme Colloque Scientifique International sur le Cafe. Anais, 1997.
- POTINENI, R. V.; PETERSON, D. G. Influence of flavor solvent on flavor release and perception in sugar-free chewing gum. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n.9, p. 3254–3259, 2008.
- RABA, D.N.; CHAMBRE, D.R.; COPOLOVICI, D.M.; MOLDOVAN, C.; COPOLOVICI, L.O. The influence of high-temperature heating on composition and thermo-oxidative stability of the oil extracted from Arabica coffee beans. **PLoS One** v. 13, p. 1–13, 2018.
- REED, R. The definition of “cosmeceutical”. **Journal of the Society of Cosmetic Chemists**, v.13, p. 103-106, 1962.
- RÉ, M. Microencapsulation by spray drying. **Drying Technology**, v. 16, n. 6, p. 1195–1236, 1998.
- RIBEIRO, H. M.; ALLEGRO, M.; MARTO, J.; PEDRAS, B.; OLIVEIRA, N. G.; PAIVA, A.; BARREIROS, S.; GONÇALVES, L. M.; SIMÕES, P. Converting spent coffee grounds into bioactive extracts with potential skin antiaging and lightening effects. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 5, p. 6289–6295, 2018.
- RIBEIRO, H.; MARTO, J.; RAPOSO, S.; AGAPITO, M.; ISAAC, V.; CHIARI, B. G.; LISBOA, P. F.; PAIVA, A.; BARREIROS, S.; SIMÕES, P. From coffee industry waste materials to skin-friendly products with improved skin fat levels. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 115, n. 3, p. 330–336, 2013.
- ROCHA, C.C.; REIS, C.; CHAVES, A.R.M. Caracterização qualitativa de ácidos graxos como componentes dos óleos de grão de café verde, café torrado e borra de café, in: **VIII Simpósio de pesquisa dos cafés do Brasil**, Salvador-BA, p.1–5, 2013.
- ROCHA-SELMI, G. A.; THEODORO, A. C.; THOMAZINI, M.; BOLINI, H. M. A.; FAVARO-TRINDADE, C. S. Double emulsion stage prior to complex coacervation process for microencapsulation of sweetener sucralose. **Journal of Food Engineering**, v. 119, n. 1, p. 28–32, 2013a.
- ROCHA-SELMI, G. A.; BOZZA, F. T.; THOMAZINI, M.; BOLINI, H. M. A.; FAVARO-TRINDADE, C. S. Microencapsulation of aspartame by double emulsion followed by

- complex coacervation to provide protection and prolong sweetness. **Food Chemistry**, v. 139, n. 1–4, p. 72–78, 2013b.
- RODRIGUES, R. A F.; GROSSO, C. R. F. Cashew gum microencapsulation protects the aroma of coffee extracts. **Journal of microencapsulation**, v. 25, n. 1, p. 13–20, 2008.
- ROSEN, M. **Delivery system handbook for personal care and cosmetic products: Technology, applications and formulations, personal care and cosmetic technology**. Norwich: William Andrew, 2005.
- SANTOS, A. C. F.; KALSCHNE, D. L.; VIEGAS, M. C.; VANINI, L. S.; BENASSI, M. T.; LONNI, A. A. S. G. Desenvolvimento de uma formulação cosmeceutica para região dos olhos com extrato padronizado de café. **Visão Acadêmica**, v. 18, n. 3, p. 18–33, 2017.
- SANZ, C.; CZERNY, M.; CID, C.; SCHIEBERLE, P. Comparison of potent odorants in a filtered coffee brew and in an instant coffee beverage by aroma extract dilution analysis (AEDA). **European Food Research and Technology**, v. 214, n. 4, p. 299–302, 2002.
- SARAVANAN, M.; RAO, K. P. Pectin-gelatin and alginate-gelatin complex coacervation for controlled drug delivery: Influence of anionic polysaccharides and drugs being encapsulated on physicochemical properties of microcapsules. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 3, p. 808–816, 2010.
- SARKAR, S.; GUPTA, S.; VARIYAR, P. S.; SHARMA, A.; SINGHAL, R. S. Irradiation depolymerized guar gum as partial replacement of gum Arabic for microencapsulation of mint oil. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 4, p. 1685–1694, 2012.
- SAVIAN, A. L.; VARELLA, F. T.; ATHAYDE, M. L.; SILVA, C. D. B. Desenvolvimento e avaliação preliminar da estabilidade de emulsão não-iônica O/A contendo óleo de café verde como potencializador de fator de proteção. **Revista Brasileira de Farmácia**, v. 91, n. 2, p. 82–88, 2011.
- SCHMITT, D. J.; THOMPSON, L. J.; MALEK, D. M.; MUNROE, J. H. An improved method for evaluating time-intensity data. **Journal of Food Science**, v.49, p. 539-542, 1984.
- SHAHIDI, F.; HAN, X.Q. Encapsulation of Food Ingredients. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.33, n.6, p.501-547, 1993.
- SHANMUGAM, A.; ASHOKKUMAR, M. Ultrasonic preparation of stable flax seed oil emulsions in dairy systems - Physicochemical characterization. **Food Hydrocolloids**, v. 39, p. 151–162, 2014.
- SHEN, Q.; QUEK, S. Y. Microencapsulation of astaxanthin with blends of milk protein and fiber by spray drying. **Journal of Food Engineering**, v. 123, p. 165–171, 2014.
- SHEU, T.Y.; ROSENBERG, M. Microencapsulation by spray drying ethyl caprylate in whey protein and carbohydrate wall systems. **Journal of Food Science**, v.60, n.1, p.98-103, 1995.
- SILVA, A. F.; MINIM, V. P. R.; CHAVES, J. B. P.; STRINGHETA, P. C.; RIBEIRO, M. M. Avaliação do gosto amargo da bebida de café (*Coffea arabica* L.) orgânico por meio da análise tempo-intensidade. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n.3, p. 468-472, 2004.

- SILVA, E. K.; GOMES, M. T. M. S.; HUBINGER, M. D.; CUNHA, R. L.; MEIRELES, M. A. A. Ultrasound-assisted formation of annatto seed oil emulsions stabilized by biopolymers. **Food Hydrocolloids**, v. 47, p. 1–13, 2015.
- SILVA, E. K.; AZEVEDO, V. M.; CUNHA, R. L.; HUBINGER, M. D.; MEIRELES, M. A. A. Ultrasound-assisted encapsulation of annatto seed oil: Whey protein isolate versus modified starch. **Food Hydrocolloids**, v. 56, p. 71–83, 2016.
- SILVA, V. M.; VIEIRA, G. S.; HUBINGER, M. D. Influence of different combinations of wall materials and homogenisation pressure on the microencapsulation of green coffee oil by spray drying. **Food Research International**, v. 61, p. 132–143, 2014.
- SILVA, P. T.; FRIES, L. L. M.; MENEZES, C. R.; HOLKEM, A. T.; SCHWAN, C. L.; WIGMANN, É. F.; BASTOS, J. O.; SILVA, C. B. Microencapsulation: concepts, mechanisms, methods and some applications in food technology. **Ciência Rural**, v. 44, n. 7, p. 1304–1311, 2014.
- SILVERBERG, J. I.; PATEL, M.; BRODY, N.; JAGDEO, J. Caffeine protects human skin fibroblasts from acute reactive oxygen species-induced necrosis. **Journal of Drugs in Dermatology**, v. 11, n. 11, p. 1342–1346, 2012.
- SOARES, B. S.; SIQUEIRA, R. P. CARVALHO, M. G.; VICENTE, J.; GARCIA-ROJAS, E. E. Microencapsulation of sachá inchi oil (*Plukenetia volubilis* L.) using complex coacervation: Formation and structural characterization. **Food Chemistry**, v. 298, p. 1–8, 2019.
- SOEST, J.J.G.V. Encapsulation of fragrances and flavours: A way to control odour and aroma in consumer products. In: BERGER, R.G. (Ed.). **Flavours and fragrances – Chemistry, bioprocessing and sustainability**. Germany: Springer, 2007. pp. 439–55.
- SOKOLOWSKY, M.; FISCHER, U. Evaluation of bitterness in white wine applying descriptive analysis, time–intensity analysis, and temporal dominance of sensations analysis. **Analytica Chimica Acta**, v.732, p. 46–52, 2012.
- SOLOMON, B.; SAHLE, F. F.; GEBRE-MARIAM, T.; ASRES, K.; NEUBERT, R. H. H. Microencapsulation of citronella oil for mosquito-repellent application: Formulation and in vitro permeation studies. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 80, n. 1, p. 61–66, 2012.
- SOOTTITANTAWAT, A.; BIGEARD, F.; YOSHII, H.; FURUTA, T.; OHKAWARA, M.; LINKO, P. Influence of emulsion and powder size on the stability of encapsulated D-limonene by spray drying. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 6, n. 1, p. 107–114, 2005.
- SPEER, K.; KÖLLING-SPEER, I. The lipid fraction of the coffee bean. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 18, n. 1, p. 201–216, 2006.
- SUNARHARUM, W. B.; WILLIAMS, D. J.; SMYTH, H. E. Complexity of coffee flavor: A compositional and sensory perspective. **Food Research International**, v. 62, p. 315–325, 2014.
- STONE, H.; SIDEL, J.L. **Sensory Evaluation Practices**. 3ed. New York: Academic Press, 2004. 408p.

- SUTAPHANIT, P.; CHITPRASERT, P. Optimisation of microencapsulation of holy basil essential oil in gelatin by response surface methodology. **Food Chemistry**, v. 150, p. 313–320, 2014.
- TAMJIDI, F.; NASIRPOUR, A.; SHAHEDI, M. Mixture design approach for evaluation of fish oil microencapsulation in gelatin-acacia gum coacervates. **International Journal of Polymeric Materials**, v. 62, n. 8, p. 444–449, 2013.
- TAOFIQ, O.; GONZÁLEZ-PARAMÁS, A. M.; MARTINS, A.; BARREIRO, M. F.; FERREIRA, I. C. F. R. Mushrooms extracts and compounds in cosmetics, cosmeceuticals and nutricosmetics-A review. **Industrial Crops and Products**, v. 90, p. 38–48, 2016.
- TAOFIQ, O.; HELENO, S. A.; CALHELHA, R. C.; FERNANDES, I. P.; ALVES, M. J.; BARROS, L.; GONZÁLEZ-PARAMÁS, A. M.; FERREIRA, I. C. F. R.; BARREIRO, M. F. Mushroom-based cosmeceutical ingredients: Microencapsulation and in vitro release profile. **Industrial Crops and Products**, v. 124, p. 44–52, 2018.
- TAOFIQ, O.; HELENO, S. A.; CALHELHA, R. C.; FERNANDES, I. P.; ALVES, M. J.; BARROS, L.; GONZÁLEZ-PARAMÁS, A. M.; FERREIRA, I. C. F. R.; BARREIRO, M. F. Phenolic acids, cinnamic acid, and ergosterol as cosmeceutical ingredients: Stabilization by microencapsulation to ensure sustained bioactivity. **Microchemical Journal**, v. 147, p. 469–477, 2019.
- THIES, C. Microencapsulation of flavors by complex coacervation. In: LAKKIS, J. M. (Ed.). **Encapsulation and Controlled Release: Technologies in Food Systems**. 1. ed. [s.l.] Blackwell Publishing, 2007. p. 149–170.
- THIMMA, R.; TAMMISHETTI, S. Study of complex coacervation of gelatin with sodium carboxymethyl guar gum: microencapsulation of clove oil and sulphamethoxazole. **Journal of microencapsulation**, v. 20, n. 2, p. 203–210, 2003.
- TIMILSENA, Y. P.; ADHIKARI, R.; BARROW, C. J.; ADHIKARI, B. Microencapsulation of chia seed oil using chia seed protein isolate-chia seed gum complex coacervates. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 91, p.347- 357, 2016.
- TURATTI, J.M. Extração e caracterização de óleo de café, in: **II Simpósio de pesquisa dos cafés do Brasil**, p. 1–15, 2001.
- TURGEON, S. L.; SCHMITT, C.; SANCHEZ, C. Protein-polysaccharide complexes and coacervates. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 12, n. 4–5, p. 166–178, 2007.
- VAIDYA, S.; BHOSALE, R.; SINGHAL, R. S. Microencapsulation of cinnamon oleoresin by spray drying using different wall materials. **Drying Technology**, v. 24, n. 8, p. 983–992, 2006.
- VARELA, P.; ARES, G. Sensory profiling, the blurred line between sensory and consumer science. A review of novel methods for product characterization. **Food Research International**, v. 48, n. 2, p. 893–908, 2012.
- VÁZQUEZ-ARAÚJO, L.; PARKER, D.; WOODS, E. Comparison of temporal–sensory methods for beer flavor evaluation. **Journal of Sensory Studies**, v. 28 p. 387–395, 2013.

- VEIGA, C. C.; SIMONI, R. C.; ALMEIDA, M. M. C.; GONÇALVES, O. H.; SHIRAI, M. A.; LEIMANN, F. V. (2016). Microencapsulation of roasted coffee oil by complex coacervation with gelatin/gum arabic enzymatically crosslinked. **Brazilian Journal of Food Research - REBRAPA**, v.7, n. 2, p.156–172, 2016.
- VICENTE, J.; PINTO, J.; MENEZES, J.; GASPAR, F. Fundamental analysis of particle formation in spray drying. **Powder Technology**, v. 247, p. 1–7, 2013.
- VIGNOLI, J. A.; BASSOLI, D. G.; BENASSI, M. T. Antioxidant activity, polyphenols, caffeine and melanoidins in soluble coffee: The influence of processing conditions and raw material. **Food Chemistry**, v. 124, n. 3, p. 863–868, 2011.
- WAGEMAKER, T. A. L.; CAMPOS, P. M. B. G. M.; FERNANDES, A. S.; RIJO, P.; NICOLAI, M.; ROBERTO, A.; ROSADO, C.; REIS, C.; RODRIGUES, L. M.; CARVALHO, C. R. L.; MAIA, N. B.; FILHO, O. G. Unsaponifiable matter from oil of green coffee beans: cosmetic properties and safety evaluation. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, v. 42, n. 10, p. 1695–1699, 2016.
- WAGEMAKER, T. A. L.; CARVALHO, C. R. L.; MAIA, N. B.; BAGGIO, S. R.; GUERREIRO FILHO, O. Sun protection factor, content and composition of lipid fraction of green coffee beans. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 2, p. 469–473, 2011.
- WALSTRA, P. Formation of Emulsions and Foams. **Physical Chemistry of Foods**, p. 397–436, 2003.
- WANG, B.; ADHIKARI, B.; BARROW, C. J. Optimisation of the microencapsulation of tuna oil in gelatin – sodium hexametaphosphate using complex coacervation. **Food Chemistry**, v. 158, p. 358–365, 2014.
- WANG, S. J.; SHI, Y.; HAN, L. P. Development and evaluation of microencapsulated peony seed oil prepared by spray drying: oxidative stability and its release behavior during in vitro digestion. **Journal of Food Engineering**, v. 231, p. 1–9, 2018.
- WEI, F.; TANOKURA, M. **Organic Compounds in Green Coffee Beans**. In: PREEDY, Victor R. *Coffee in Health and Disease Prevention*. 1st Edition. London: Academic Press, 2015, p.149-162.
- WESTMAN, J.; YLITERVO, P.; FRANZÉN, C.; TAHERZADEH, M. Effects of encapsulation of microorganisms on product formation during microbial fermentations. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.96, n.6, p.1441-1454, 2012.
- XIAO, J.; YU, H.; YANG, J. Microencapsulation of sweet orange oil by complex coacervation with soybean protein isolate/gum Arabic. **Food Chemistry**, v. 125, n. 4, p. 1267–1272, 2011.
- XIAO, Z.; LIU, W.; ZHU, G.; ZHOU, R.; NIU, Y. Production and characterization of multinuclear microcapsules encapsulating lavender oil by complex coacervation. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 29, n. 3, p. 166–172, 2014a.
- XIAO, Z.; LIU, W.; ZHU, G.; ZHOU, R.; NIU, Y. A review of the preparation and application of flavour and essential oils microcapsules based on complex coacervation technology. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 94, n. 8, p. 1482–1494, 2014b.

YANG, Z.; PENG, Z.; LI, J.; LI, S.; KONG, L.; LI, P.; WANG, Q. Development and evaluation of novel flavour microcapsules containing vanilla oil using complex coacervation approach. **Food Chemistry**, v. 145, p. 272–277, 2014.

ZHANG, K.; ZHANG, H.; HU, X.; BAO, S.; HUANG, H. Synthesis and release studies of microalgal oil-containing microcapsules prepared by complex coacervation. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 89, n. 1, p. 61–66, 2012.

ZELLER, B.; GAONKAR, A.; CERIALI, S.; WRAGG, A. Novel microencapsulation system to improve controlled delivery of cup aroma during preparation of hot instant coffee beverages. In: GAONKAR, A.G.; VASISHT, N.; KHARE, A.; SOBEL, R. (Eds.). **Microencapsulation in the Food Industry: A practical implementation guide**. 1st edition. New York: Academic Press, 2014. p. 455–467.

ZUIDAM, N. J.; SHIMONI, E. Overview of microencapsulates for use in food products or processes and methods to make them. In: ZUIDAM, N. J.; NEDOVIC, V. A. (Ed.). **Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing**. London: Springer, 2010. p.3-30.

CAPÍTULO 2

**ATRIBUTOS DE QUALIDADE DE ÓLEO DE CAFÉ ARÁBICA
TORRADO EXTRAÍDO POR PRENSAGEM: COMPOSIÇÃO,
ATIVIDADE ANTIOXIDANTE, FATOR DE PROTEÇÃO SOLAR E
OUTROS PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS**

2 CAPITULO 2: ATRIBUTOS DE QUALIDADE DE ÓLEO DE CAFÉ ARÁBICA TORRADO EXTRAÍDO POR Prensagem: COMPOSIÇÃO, ATIVIDADE ANTIOXIDANTE, FATOR DE PROTEÇÃO SOLAR E OUTROS PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS

RESUMO

Esta pesquisa relata uma caracterização abrangente do perfil da composição e das características físicas e químicas do óleo de café Arábica torrado obtido por prensagem mecânica. O óleo apresentou índices de peróxido de 3,21 mEq kg⁻¹ e de acidez de 7,3 mg KOHg⁻¹. Foi observada maior proporção de ácidos graxos insaturados (58%), com predominância dos ácidos linoleico (L) e palmítico (P); e PLL e PLP foram os principais triacilgliceróis estimados. O óleo caracterizou-se pelo alto teor de diterpenos e tocoferóis (3720 e 913 mg 100g⁻¹, respectivamente), presença de cafeína e ácidos clorogênicos, além de um alto fator de proteção solar (9,7) e capacidade de sequestro do radical livre ABTS (12,5 mg Trolox mL⁻¹). Entre os 35 compostos voláteis estudados, furfuriltiol e pirazinas foram os principais componentes do óleo. Essas propriedades mostraram que o óleo de café torrado tem bom potencial para uso em alimentos e cosméticos.

Palavras-chave: *Coffea arabica*, tocoferol, diterpenos, compostos voláteis.

2.1 INTRODUÇÃO

O café é uma das bebidas mais populares do mundo. Nos últimos 10 anos, a produção global de café cresceu a uma taxa média anual de cerca de 2,6%, passando de 140,16 milhões de sacas de 60 kg em 2010/11 para 168,71 milhões de sacas de 60 kg em 2019/20; O Brasil é o segundo maior consumidor de café do mundo. Além de ser o principal produtor (57 milhões em 2019/20), em 2019 o Brasil também foi o maior exportador mundial (37,7 milhões até novembro), e o café solúvel representou cerca de 10% desse total (Ico, 2019).

A prensagem mecânica dos grãos, verdes (crus) ou torrados, é o método industrial mais empregado no Brasil para extração de óleo (Oliveira et al., 2005), evitando o impacto ambiental com o uso de solventes. O óleo de café torrado é um coproduto da indústria de café solúvel, podendo ser obtido dos grãos antes do

processo de extração, sendo possível o uso posterior do café prensado na produção do solúvel. O óleo de café torrado pode ser empregado como aromatizante e flavorizante em alimentos e o óleo de café verde tem sido utilizado em formulações cosméticas, pelas propriedades antioxidantes, emolientes e de proteção solar (Calligaris et al., 2009; Wagemaker et al., 2011; Hurtado-Benavides et al., 2016).

Os lipídeos estão entre os componentes mais abundantes do café representando de 3,2 a 11% da massa total no grão verde e de 8,6 a 17% no café torrado. Esse aumento no teor de lipídeos é decorrente das perdas de CO₂, vapor de água e compostos voláteis, e da degradação de carboidratos, aminoácidos e ácidos clorogênicos que ocorrem no processo de torra (Budryn et al., 2012; Dias et al., 2014; Pacetti et al., 2015). Por apresentar comparativamente uma maior estabilidade térmica, os lipídeos protegem os compostos aromáticos da degradação (Wagemaker et al., 2011), sendo a fração mais rica em compostos voláteis responsáveis pelo aroma (Calligaris et al., 2009; Hurtado-Benavides et al., 2016) e contribuindo ainda para a viscosidade das bebidas de café (Pacetti et al., 2015). Os triacilgliceróis são os principais componentes do óleo de café (cerca de 75%), que também apresenta de 15% a 18% de matéria insaponificável (MI) (Speer e Kölling-Speer, 2006), composta por hidrocarbonetos, esteróides e tocoferóis (Belitz et al., 2009). É uma alta proporção de MI em comparação com outros óleos vegetais (0,2 - 1,5%), como soja (de 0,6 a 1,2%), oliva (de 0,4 a 1,1%) e girassol (de 0,3 a 1,2%) (Belitz et al., 2009).

O perfil de composição do óleo varia com práticas de colheita e pós-colheita, origem e genética do grão (espécies e variedades) e condições de torra e extração (Pacetti et al., 2015). Encontram-se na literatura dados sobre óleo de cafés Arábica e Robusta, sendo a maioria relativa ao obtido de café verde, extraído com solventes ou métodos mais sofisticados como extração supercrítica; no geral os trabalhos focam em classes de compostos específicos, como ácidos graxos e compostos voláteis (Oliveira et al., 2005; Calligaris et al., 2009; Budryn et al., 2012; Rocha et al., 2013; Getachew e Chun, 2016; Hurtado-Benavides et al., 2016; Raba et al., 2018). Existe menor ênfase em compostos da MI como diterpenos e tocoferóis e sobre a presença de componentes hidrossolúveis, que poderiam ser arrastados na prensagem, como cafeína e ácidos clorogênicos (González et al., 2001; Oliveira et al., 2014; Guercia et al., 2016; Bitencourt et al., 2018).

Com relação a características físico-químicas e propriedades térmicas, essenciais para emprego tecnológico, alguns trabalhos focam em índices de

qualidade como o índice de peróxido (Turatti, 2001; Budryn et al., 2012; Getachew e Chun, 2016) e propriedades térmicas (Calligaris et al., 2009; Budryn et al., 2012; Raba et al., 2018) geralmente relacionando esses parâmetros com o perfil dos ácidos graxos.

Considerando o interesse e potencial do uso de óleo de café torrado como um ingrediente em alimentos e também na área cosmética, onde hoje se emprega o óleo de café verde, esse trabalho teve como objetivo caracterizar de forma abrangente o perfil de composição e características físicas e químicas do óleo de café Arábica torrado obtido por prensagem mecânica.

2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.2.1 Materiais

O óleo de café foi fornecido pela Empresa Iguaçu Café Solúvel (Cornélio Procópio, Brasil). Os grãos de café Arábica comerciais secos (umidade de 4,5 a 5,0% p / p) foram torrados em média a 220°C (temperatura do ar) e 5 mbar por 10 a 12 min. A extração foi realizada em temperatura ambiente por prensagem a frio em uma extratora de óleo SCOTTECH ERT 50 (Scott Tech EUA, EUA); o café atinge no máximo 60°C durante o processo. A eficiência da extração é de cerca de 5 a 6% de óleo (p / p). O óleo foi mantido em um freezer a -22 °C até as análises.

2.2.2 Reagentes e Padrões

Foram empregados para as análises os solventes de grau HPLC terc-butil metil-éter (Acrós Organics, EUA), acetonitrila (Mallinckrodt Baker, EUA) e metanol (Merck, Alemanha). Foram ainda empregados os seguintes reagentes e materiais de grau analítico: hidróxido de potássio (Quimex, Brasil), etanol 98% (J.T.Baker, México), ácido sulfúrico 95-97% (Merk, Alemanha), ácido clorídrico (Quimex, Brasil), hidróxido de sódio (Quimex, Brasil), ácido acético (Merk, Alemanha), ABTS (ácido 2,2'-azinobis-3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico) (Sigma-Aldrich, EUA), Trolox (ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromano-2-carboxílico) (Sigma-Aldrich, EUA), persulfato de potássio

(Anidrol, Brasil), acetato de etila (Sigma-Aldrich, EUA), tiosulfato de sódio (Synth, Brasil), Solução de Wijs (Anidrol, Brasil), Iodeto de Potássio (Synth, Brasil), Tetracloreto de carbono, (Dinâmica, Brasil) e clorofórmio (Synth, Brasil). A água empregada para preparo de padrões e soluções foi obtida por sistema de purificação e filtração Elga Purelab Option-Q (Veolia Water Technologies, Saint-Maurice, França). Foram empregadas membranas de nylon de 0,22 μm para filtração da fase móvel (Millipore, EUA) e amostras (Whatmann, Reino Unido). Foram utilizados padrões de ácido-5-cafeoilquínico (5-ACQ), cafeína, ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME Mix C4-C24) e tocoferóis (α , β , γ e δ) (Sigma-Aldrich, EUA), e caveol e cafestol (Axxora, EUA). Foram empregados como padrões de compostos voláteis: 2-3-dimetilpirazina, pirazina, 4-metilthiazole, 2-isobutil-3-metilpirazina, 2,3-butanodiona, 2,3-pentanodiona, acetoína, álcool benzílico, maltol, furaneol, acetato de furfurilo, 3-metilbutanal, 2,5-dimetilpirazina, piridina, 2,6-dimetilpirazina, 4,5-dimetiltiazole, 2-furfuriltiol, 2-acetilpiridina, vanilina, álcool feniletílico, 4-etilguaiacol, 4-vinilguaiacol, cis-isoeugenol, ácido isovalérico, metanotiol, dimetildissulfeto, ácido acético, ácido propanoico, acetaldeído, guaiacol, 2,3-dietil-5-metilpirazina, furfural, linalol, 2-isobutil-3-metoxipirazina e 2-acetil-3,5-dimetilpirazina (Sigma Aldrich, EUA).

2.2.3 Análises Físico Químicas

Os índices de acidez, iodo e peróxidos foram determinados de acordo com a Aocs (2014). O índice de peróxido foi determinado utilizando titulador automático TitroLine easy (Schott, Alemanha) com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N e o resultado foi expresso em mEq de peróxido por kg amostra. O índice de iodo foi determinado pelo método de Wijs com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N e o resultado foi expresso em g de I_2 por 100g de amostra. O índice de saponificação foi determinado por cálculo pelos valores de ácidos graxos e expresso em mg KOH por g amostra. Todas as determinações foram realizadas em triplicata.

A umidade e voláteis foi determinada em triplicata de acordo com a Aocs (2014) sendo expressa em %. Utilizou 5 g de óleo e secou-se em estufa com circulação de ar TE-394/1 (Tecnal, Brasil) a 130 °C durante 2 h.

A atividade antioxidante foi estimada pela capacidade de sequestro do radical livre ABTS baseado no descrito por Corso et al. (2016) e adaptado para a matriz. A

solução de ABTS⁺ foi preparada reagindo solução estoque de ABTS 7mmol.L⁻¹ com solução de persulfato de potássio 2,45 mmol L⁻¹ e permaneceu no escuro a temperatura ambiente durante 12-16 h antes do uso. A solução ABTS⁺ foi diluída com tampão fosfato 5 mmol L⁻¹ (pH 7,4) para absorvância de 0,70 ± 0,02 a 730 nm. Para diluição, utilizou-se acetato de etila (1:12). Após a adição de 10 µL de amostra ou padrão Trolox em 4 mL de solução ABTS⁺ diluída, aguardou-se 6 min para reação e realizou-se leituras a 730nm em espectrofotômetro UV-visível Libra S22 (Biochrom, Cambridge, UK), empregando curva analítica com cinco concentrações de Trolox, em triplicata. A análise foi realizada em duplicata e os resultados foram expressos em mg de Trolox por mL de amostra.

2.2.4 Análises Físicas

O índice de refração foi determinado, em triplicata, em refratômetro RM 40 (Mettler Toledo, EUA) a 20°C.

A densidade foi determinada por meio de um densímetro digital eletrônico modelo DMA-35 (Anton Paar, Áustria) empregando 10 mL de óleo de café e expressa em g por mL de amostra. A viscosidade foi avaliada em Viscosímetro DV-II (Brookfield, EUA) e expressa em mPas. As análises foram realizadas a 25°C, em triplicata.

Para determinar o fator de proteção solar (FPS) in vitro, alíquotas de óleo foram dissolvidas em álcool etílico na concentração de 0,2 µL mL⁻¹. Realizaram-se leituras em triplicata na faixa de 290 a 320 nm (a cada 5 nm) em espectrofotômetro UV-visível Libra S22. A absorvância foi multiplicada pelo efeito eritemogênico da radiação (EE) em cada comprimento de onda (Tabela 2.1), e a somatória dos valores multiplicada por um fator de correção (dado na literatura e estimado a partir de protetores solares de FPS conhecidos), conforme descrito por Wagemaker et al. (2011) (eq. 2.1).

$$FPS = FC \cdot \sum_{290}^{320} EE(\lambda) \cdot I(\lambda) \cdot Abs(\lambda) \quad (\text{eq. 2.1})$$

Onde: FC = fator de correção (=10);

EE (λ) = efeito eritemogênico da radiação de comprimento de onda λ;

I(λ) = intensidade do sol no comprimento de onda λ;

Abs(λ) = absorvância da solução no comprimento de onda λ.

Tabela 2.1 – Comprimentos de onda e respectivos fatores de multiplicação para cálculo do FPS.

Comprimento de onda (nm)	EE x I (normalizado) ^a
290	0,0150
295	0,0817
300	0,2874
305	0,3278
310	0,1864
315	0,0839
320	0,0180

^aEE (λ) = efeito eritemogênico da radiação de comprimento de onda λ ; I (λ) = intensidade do sol no comprimento de onda λ .

2.2.5 Composição Química

2.2.5.1 Determinação de ácidos graxos e estimativa de triacilgliceróis

A hidrólise e transesterificação dos ácidos graxos do óleo foram realizadas segundo o método 5509 da Iso (1978) com n-heptano e solução de NaOH/Metanol 2mol L⁻¹, em triplicata genuína. Após separação, a fase contendo n-heptano e ésteres metílicos de ácidos graxos foi armazenada em vial âmbar a -18°C até o momento da análise. Ésteres metílicos de ácidos graxos foram analisados utilizando CG Shimadzu 17A (Kyoto, Japão) equipado com detector de ionização de chama e coluna capilar de cianopropilpolisiloxano CP SII 88 (100m x 0,25 mm) (Agilent Technologies Inc., Palo Alto, EUA). A temperatura de coluna foi programada para: 65°C por 15 min; aumento de 10°C.min⁻¹ até 165°C e mantido por 2 min; aumento de 4°C.min⁻¹ até 185°C e mantido por 8 min; aumento de 4°C.min⁻¹ até 235°C e mantido por 5 min. O detector e injetor foram mantidos a 260°C, utilizou-se Split de 1/100. A vazão de gases foi de 1,2 mL.min⁻¹ para o gás de arraste (N₂), 30 mL.min⁻¹ para o gás auxiliar (H₂), 30 e 300 mL.min⁻¹ para os gases da chama, H₂ e ar sintético, respectivamente. A identificação dos ácidos graxos foi baseada em comparação com padrões e os resultados foram expressos como porcentagens relativas dos ácidos graxos identificados.

Os triacilgliceróis (TAG) foram estimados por software disponível na Plataforma Lames (2019) com base no perfil de ácidos graxos. Este método resulta em um grande

número de TAGs e, para reduzir o número de componentes, todos os isômeros estruturais foram divididos em um conjunto de componentes com o mesmo número de carbono e ligações duplas. Cada conjunto de isômeros foi nomeado de acordo com o TAG principal e grupos com um conteúdo total de TAG inferior a 0,5% (p / p) não foram considerados, conforme sugerido por Bitencourt et al. (2018).

2.2.5.2 Determinação de diterpenos

A extração foi realizada de acordo com Dias et al. (2014), em duplicata genuína. As amostras (0,2 g) foram saponificadas com 2,0 mL de hidróxido de potássio 2,5 mol L⁻¹ em etanol (96% v/v) a 80°C durante 1 h. Para a extração da matéria insaponificável, foi adicionado 2,0 mL de água destilada e 2,0 mL de metil terc-butil éter. Em seguida as amostras foram agitadas e centrifugadas a temperatura ambiente a 3000 rpm durante 3 min e a fase orgânica foi coletada, repetindo-se essa etapa por 3 vezes. Água destilada (2 mL) foi adicionada para limpeza e o extrato orgânico foi coletado e evaporado até a secura em banho maria (70° C), e ressuspenso na fase móvel.

A análise foi realizada conforme descrito por Mori et al. (2016), utilizando UPLC Waters Acquity (Waters, Milford, EUA) equipado com injetor automático de amostras, sistema de bombeamento quaternário de solvente, termostatizador de coluna e detector de arranjo de diodos, controlados pelo programa Empower 3. Foi utilizada coluna Kinetex C18 (150 mm x 4,6 mm, 2,6 µm) (Phenomenex, Torrance, CA, EUA) a 26 °C e detecção a 230 nm (cafestol) e 290 nm (caveol). Empregou-se eluição isocrática com água:acetonitrila (45:55 v/v), vazão de 1,2 mL min⁻¹ e volume de injeção de 1,4 µL. As injeções foram feitas em duplicata.

A quantificação foi realizada por padronização externa usando curvas analíticas de 6 pontos em triplicata ($r \geq 0,999$, $p < 0,001$), com limite de quantificação (LQ) de 3,2 mg 100 g⁻¹ e 3,6 mg 100 g⁻¹ para caveol e cafestol, respectivamente. Os resultados foram expressos como teores de caveol e cafestol e como diterpenos totais (mg 100 g⁻¹).

2.2.5.3 Determinação de tocoferóis

O perfil de tocoferóis foi determinado de acordo com a metodologia Aocs Ce 8-89 (Aocs, 2014). O óleo foi solubilizado em hexano (1% m / v) e empregou-se para análise um HPLC Lab Alliance LC305 (Scientific Systems, Inc, State College, EUA) com bomba modelo Radpump III e detector de fluorescência modelo LC 305. Utilizou-se coluna LiChrospher Si 60 (125 mm x 4 mm, 5 μ m) (Merck, Alemanha) e comprimento de onda de excitação de 325 nm e de emissão de 480 nm. Empregou-se eluição isocrática com hexano: acetato de etila: ácido acético glacial (98:1,3:0,7% v/v/v), com vazão de 1,5 mL min⁻¹ e volume de injeção de 250 μ L.

A quantificação foi realizada por padronização externa usando curvas analíticas de 6 pontos em triplicada para cada composto (α , β , γ , δ -tocoferol), com LQ de 0,1 mg 100 g⁻¹. Os resultados foram expressos como tocoferóis individuais e como tocoferol total (mg 100 g⁻¹).

2.2.5.4 Determinação de cafeína e ácidos clorogênicos

A extração foi realizada como descrito por Carvalho et al. (1990), em triplicata genuína. Adicionou-se 2 g de óleo de café e 5 g de óxido de magnésio em 200 mL de água. Aqueceu-se a mistura até ebulição, mantendo a agitação por 45 min. Após resfriamento, filtrou-se, e adicionou-se 4 mL de solução de ácido sulfúrico em água (1+9) e 20 mL de clorofórmio a mistura em um funil de separação. Após agitação e separação de fases, a camada clorofórmica foi transferida para outro funil de separação, essa operação foi repetida cinco vezes. Adicionou-se, então, 5 mL de solução de hidróxido de potássio (1%), e após agitação e separação de fases, o extrato foi filtrado com algodão para balão de 100 mL completando o volume com clorofórmio. Posteriormente realizou-se mais uma diluição na proporção de 1/5 com clorofórmio.

A análise cromatográfica foi realizada conforme Corso et al. (2016), utilizando um HPLC Shimadzu (Kyoto, Japão) com duas bombas (LC-10 AD), válvula de injeção Rheodyne com loop de 20 μ L, detector UV/visível (SPD-10 A), interface CBM-101 e Programa CLASS-CR10, versão 1.2. Utilizou-se coluna Spherisorb ODS1 (250 x 4,6 mm, 5 μ m) (Waters, Irlanda) e detecção a 272 nm (cafeína) e 320 nm (ácidos clorogênicos). Empregou-se gradiente com solução de ácido acético 5% (A) e

acetonitrila (B) como segue: 0-10 min: 5% de B; 10-25 min: 13% de B; 25-35 min: 5% de B, vazão de 0,5 mL/min. As injeções foram feitas em duplicata.

A quantificação foi realizada por padronização externa usando curva analíticas de 6 pontos em duplicata ($r \geq 0,999$, $p < 0,001$). Para estimar o teor de ácidos clorogênicos totais utilizou-se a soma dos compostos detectados a 320 nm, usando o 5-CQA como padrão (Corso et al., 2016).

2.2.5.5 Determinação de compostos voláteis

A análise foi realizada por microextração em fase sólida seguida de quantificação usando CG Agilent 6890 N equipado com detector de espectrometria de massas Agilent 5973 e MSD Chemstation (Agilent Technologies Inc., Palo Alto, EUA). A preparação das amostras e as condições cromatográficas foram aplicadas conforme Kalschne et al. (2018).

O óleo foi pesado (1,0 g) em frasco de 20 mL (Agilent, Califórnia, EUA) imediatamente selado com um septo de silicone e mantido em banho-maria (70 °C). Após 10 min, o septo foi perfurado e uma fibra de divinilbenzeno/carboxen/polidimetilsiloxano (espessura do filme de 50/30 μm , temperatura de dessorção de 230-270 °C) (Sigma Aldrich, Saint Louis, EUA) foi exposta ao headspace por 30 min. Após injeção, os compostos foram dessorvidos termicamente da fibra (tempo de dessorção 10 min) e transferidos para uma coluna Innowax (60 m x 0,32 mm x 0,25 μm) (Agilent, Califórnia, EUA). Foi empregado gás de arraste hélio a uma vazão de 1,3 mL min^{-1} e temperatura do injetor de 250 °C. O perfil de aquecimento iniciou-se a 40 °C, mantido 5 min, aumentou para 60 °C a 4 °C / min^{-1} , mantido a 60 °C por 5 min e até 250 °C a 8 °C min^{-1} , mantido por 3 min. O espectrômetro de massa operou a 280 °C de temperatura de interface, temperatura da fonte de íons de 230 °C, temperatura do quadrupolo de 150 °C, com varredura em uma faixa de m/z de 35–400 UMA.

Os padrões (1 mL) foram colocados em frascos (20 mL) injetados no GC-MS usando a mesma técnica de extração aplicada a compostos voláteis. A quantificação foi realizada por padronização externa usando curvas analíticas duplicadas de 6 pontos. Atributos sensoriais relacionados a cada composto volátil, foram relatados

com base no descrito na literatura (Akiyama et al., 2007; Belitz et al., 2009; Dulsat-Serra et al., 2016; Toledo et al., 2016 e Kalschne et al., 2018) (Tabela 5).

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Índice de peróxido, acidez, iodo e saponificação podem se correlacionados com a estabilidade e qualidade de óleos. Eles indicam o grau de oxidação, o estado de conservação, o grau de insaturação e a quantidade relativa de ácidos graxos de baixa e alta massa molecular, respectivamente (Aocs, 2014).

O óleo de café apresentou um índice de peróxidos de 3,21 mEq kg⁻¹ (Tabela 2.2). Esse valor foi superior ao descrito para óleo de café Arábica torrado armazenado em diferentes condições de tempo e temperaturas por Sanches (2016), até 2,38 mEq kg⁻¹, e Turatti (2001), até 2,4 mEq kg⁻¹. No entanto, é ainda bem menor que o preconizado na legislação brasileira que determina valor máximo de 15 mEq kg⁻¹ para óleos prensados e filtrados a frio (Brasil, 2005).

Observou-se índice de acidez de 7,3 mg KOH g⁻¹ (Tabela 2.2), valor abaixo do descrito por Turatti (2001), para óleo de café torrado (8,95 mg KOH g⁻¹) e por Amin et al. (2019) para óleo de sementes de abóbora (de 11,5 a 13,5 mg NaOH g⁻¹). Esses valores são superiores aos previstos para óleos prensados a frio (máximo de 4,0 mg KOH g⁻¹) (Brasil, 2005). No entanto, não existe regulamentação específica para óleos que passam por algum tipo de tratamento térmico prévio, como é o caso do óleo de café torrado, e a literatura descreve que o processo de torra pode liberar compostos ácidos, alterando os valores de acidez (Sanches, 2016).

Tabela 2.2 – Caracterização físico-química do óleo de café Arábica torrado.

Parâmetros	Óleo
Índice de Peróxido (mEq kg ⁻¹) ^a	3,21 ± 0,00
Índice de Acidez (mg KOH g ⁻¹) ^b	7,3 ± 0,2
Índice de Iodo (g I ₂ 100g ⁻¹) ^b	113,5 ± 0,3
Índice de Saponificação (mg KOH g ⁻¹) ^b	195,26 ± 0,08
Umidade e voláteis (%) ^b	0,85 ± 0,05
Índice de Refração ^b	1,4798 ± 0,00
Densidade (g mL ⁻¹) ^b	0,94 ± 0,00
Viscosidade (mPa.s a 25°C) ^b	228,7 ± 0,5
ABTS (mg Trolox mL ⁻¹) ^a	12,5 ± 0,1
Fator de proteção solar ^b	9,7 ± 1,2

^aMédia de duplicata ± desvio padrão; ^b Média de triplicata ± desvio padrão.

O óleo de café apresentou índice de iodo de 113,50 g I₂ 100g⁻¹ e índice de saponificação de 195,26 mg KOH g⁻¹ (Tabela 2.2), valores na faixa dos reportados por Sanches (2016) para óleo de café Arábica torrado: de 92,17 a 114,10 g I₂ 100g⁻¹ e de 192,98 a 233,44 mg KOH g⁻¹ para índices de iodo e saponificação, respectivamente. Valores em uma faixa semelhante foram relatados por Amin et al. (2019) para óleo de sementes de abóbora: valor de iodo de 106,6 a 113,2 g I₂ 100g⁻¹ e valor de saponificação de 115,7 a 236,0 mg de KOH g⁻¹.

Observou-se teor de umidade e voláteis, de 0,85 % (Tabela 2.2), atribuído a extração por prensagem, uma vez que óleos extraídos com solventes não apresentam presença de água. Sanches (2016) reportou menores teores de umidade (até 0,2%) para óleo de café torrado, mas destacou que industrialmente considera-se como limite teores entre 0,30 e 2,00%.

O índice de refração pode ser usado como parâmetro físico de qualidade e identidade. Ele aumenta com o aumento do comprimento da cadeia e com o grau de insaturação dos ácidos graxos (Aocs, 2014). O óleo de café apresentou um índice de refração de 1,4798 (Tabela 2.2), similar ao descrito por Amin et al. (2019) para óleo de sementes de abóbora (1,5).

Densidade e viscosidade são parâmetros importantes para o processamento de óleos, pois são determinantes para o design correto das etapas de bombeamento, sedimentação e filtração (Bonnet et al., 2011). O óleo de café apresentou uma

densidade de $0,94 \text{ g mL}^{-1}$ e uma viscosidade de $228,7 \text{ mPa s}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (Tabela 2.2). Oliveira et al. (2014), avaliando o óleo de café Arábica verde prensado, relataram valores semelhantes de densidade e menor viscosidade (de 95 a $127,9 \text{ mPa s}$). O óleo de café torrado é mais denso do que vários outros óleos vegetais, Stanciu (2019) relatou valores de densidade de $0,84$ a $0,93 \text{ g mL}^{-1}$ para soja, milho, girassol, semente de uva e oliva, entre outros.

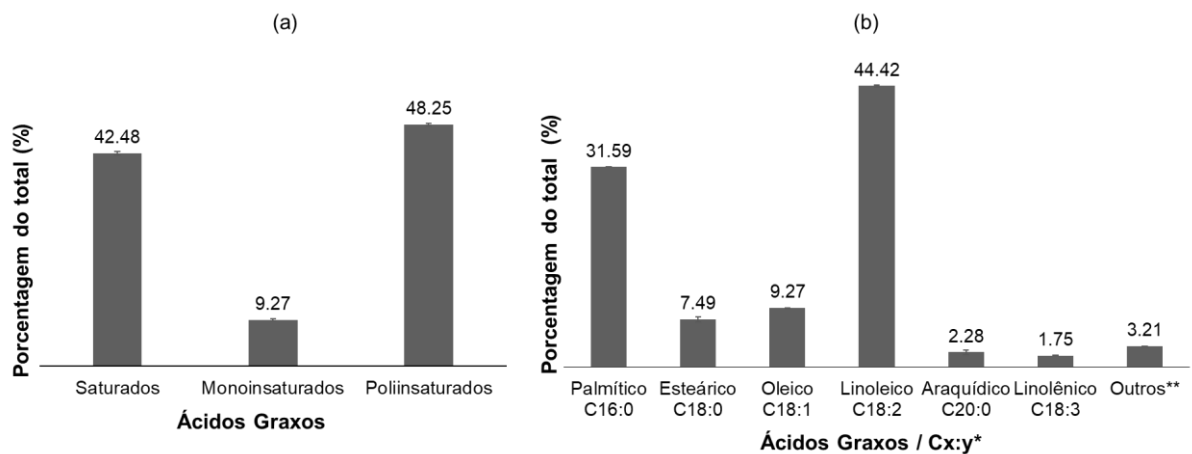
Os parâmetros de fator de proteção solar (FPS) e atividade antioxidante são importantes para avaliar o potencial do óleo como ingrediente em alimentos e cosméticos. O FPS indica a relação entre o tempo de exposição ao sol sem gerar eritema (vermelhidão na pele) com uso do produto em comparação com uma pele desprotegida, assim quanto maior o FPS maior será o tempo que a pele ficará protegida frente à radiação UVB (Wagemaker et al., 2011). Para o óleo de café torrado observou-se um FPS de $9,7$ e capacidade de sequestro de radical livre ABTS de $12,5 \text{ mg Trolox mL}^{-1}$ (Tabela 2.2). Não se encontrou dados relativos a atividade antioxidante de óleo de café extraído por prensagem. Wagemaker et al. (2011) descreveram um FPS de $1,50$ para óleo de café Arábica verde, tradicionalmente empregado em cosméticos. Kaur e Saraf (2010) relataram uma ampla gama de FPS para vários óleos vegetais usados em cosméticos, de $0,248$ (óleo de rosa) a $7,549$ (óleo de oliva); além do óleo de oliva, os maiores valores foram encontrados para os óleos de coco ($7,119$), hortelã-pimenta ($6,668$), tulsi ($6,571$) e capim-limão ($6,282$), mas apresentaram menor FPS que o óleo de café torrado. Portanto, a proteção eficiente oferecida pelo óleo de café torrado indica seu potencial para uso em produtos cosméticos.

O óleo de café torrado apresentou $57,52 \%$ de ácidos graxos insaturados (Figura 2.1a), indicando suscetibilidade a oxidação lipídica, o que ressalta a importância do estudo dos parâmetros físico químicos associados a estabilidade (Tabela 2.2). Existe variação na literatura da proporção de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poliinsaturados em óleo de café de $29,45$ a $47,3\%$, $42,72 \%$ a $59,17 \%$ e de $4,30$ a $17,81$, respectivamente (Calligaris et al., 2009; Getachew e Chun, 2016; Hurtado-Benavides et al., 2016). Essas diferenças podem ser decorrentes da espécie do café, bem como do método de extração do óleo empregado.

Em relação ao perfil de ácidos graxos (Figura 2.1b), a alta proporção de ácido linoleico poliinsaturado ($44,42\%$) no óleo de café torrado pode indicar que sua ingestão pode ser importante e benéfica para a saúde, por se tratar de um ácido graxo essencial (Spector, 1999). A presença ($9,27\%$, Figura 2.1b) do ácido oleico

monoinsaturado - um ácido graxo ômega-9 - também é interessante devido ao seu efeito na redução da oxidação do colesterol LDL e como precursora da produção da maioria dos outros ácidos graxos poliinsaturados e hormônios (Watkins e German, 2008). Por outro lado, o ácido palmítico, principal ácido graxo saturado encontrado no óleo de café torrado (31,59%, Figura 2.1b), que pode aumentar os níveis de colesterol no sangue de baixa densidade, é interessante para o uso em várias formulações de produtos para a pele, como sabões e cremes de barbear e, juntamente com os ácidos graxos linoleico, esteárico e oleico, são descritos como um excelente ingrediente cosmético (Dangarembizi et al., 2015).

Figura 2.1 – Ácidos graxos do óleo de café Arábica torrado. a) Porcentagem de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poliinsaturados. b) Perfil de ácidos graxos. Média de triplicata; barras de erro: desvio padrão.



* Cx: y onde Cx = número de carbonos e y = número de ligações duplas. ** Outros: ácidos mirístico, margárico, n-henoicosanóico, eicosadienóico, behênico, timnodônico, adrênico e clupanodônico com menos de 1%.

O perfil de ácidos graxos (Figura 2.1b) foi semelhante ao reportado em outros trabalhos (Turatti, 2001; Oliveira et al., 2005; Calligaris et al., 2009; Raba et al., 2018), onde se descreve os ácidos linoleico (L) e palmítico (P) como os principais ácidos graxos, seguidos dos ácidos oleico (O) e esteárico (S). Alguns autores reportam maior teor de ácido palmítico, seguido do ácido linoleico (Rocha et al., 2013; Hurtado-Benavides et al., 2016). Cornelio-Santiago et al. (2017) e Bitencourt et al. (2018) avaliaram óleo de café verde extraído por extração supercrítica e encontraram predominância de ácidos linoleico, palmítico, oleico e esteárico.

Tabela 2.3 – Perfil dos principais triacilgliceróis estimados no óleo de café Arábica torrado.

Triacilgliceróis ^a	Cx:y ^b	Porcentagem do total (%) [*]
PPP	48:0	3,16 ± 0,13
SPP	50:0	2,25 ± 0,04
POP	50:1	2,78 ± 0,06
PLP	50:2	13,30 ± 0,29
SOP	52:1	1,32 ± 0,03
SLP	52:2	6,31 ± 0,03
PLO	52:3	7,80 ± 0,06
PLL	52:4	18,69 ± 0,19
PLnL	52:5	1,46 ± 0,06
PLA	54:2	1,88 ± 0,03
SLO	54:3	1,85 ± 0,06
SLL	54:4	4,44 ± 0,11
OLO	54:4	1,14 ± 0,04
OLL	54:5	5,48 ± 0,13
LLL	54:6	8,75 ± 0,21
LLnL	54:7	1,03 ± 0,04
ALL	56:4	1,32 ± 0,05
Outros ^c		8,25 ± 1,1

^a Ácidos graxos: Araquídico (A), Adrênico (Ad), Behênico (Be), Clupanodônico (Cp), Linoleico (L), Linolênico (Ln), Oleico (O), Palmítico (P), Esteárico (S), Timnodônico (Tm). ^b Cx: y onde Cx = número de carbonos e y = número de ligações duplas. ^c PLnP (50: 3), SPS (52: 0), PAP (52: 0), POO (52: 2), SLS (54: 2), PTmL (54: 7), BeLP (56: 2), ALO (56: 3), PAdL (56: 6), PCpL (56: 7) apresentaram conteúdo menores que 1%. ^{*} Média de triplicata ± desvio padrão.

Os triacilgliceróis são os principais componentes do óleo de café. Estimou-se que os principais TAGs no óleo de café torrado foram PLL (18,7%), PLP (13,3%), LLL (8,8%), PLO (7,8%), SLP (6,3%) e OLL (5,5%) (Tabela 2.3).

González et al. (2001) relataram um maior teor de PLL (20,1 a 31,5%) e PLP (15,8 a 28,9%) para o óleo de café Arábica torrado extraído com Soxhlet. Para o óleo de café verde, Cornelio-Santiago et al. (2017) relataram SLP (12,9%), PLL (12,3%) e PLP (11,6%) como os principais TAGs, enquanto Bitencourt et al. (2018) destacaram alto conteúdo de PLP (22,9%) e PLL (22,6%).

Em resumo, o perfil de ácidos graxos e triacilgliceróis observado para o óleo de café torrado estudado (Figura 2.1 e Tabela 2.3) foi semelhante ao descrito na literatura

para óleos obtidos por diferentes métodos de extração e óleo de café verde, mostrando o potencial do uso do óleo de café torrado prensado.

Tabela 2.4 – Matéria insaponificável e hidrossolúveis do óleo de café Arábica torrado.

	Compostos	Teor (mg 100g⁻¹)
Diterpenos ^a	Caveol	1980 ± 50
	Cafestol	1740 ± 60
	Total	3720
Tocoferóis ^b	α	30,350 ± 0,250
	β	881,123 ± 17,080
	δ	2,226 ± 0,004
	Total	913
Hidrossolúveis ^a	Cafeína	350 ± 10
	Ácidos Clorogênicos	10,71 ± 0,03

^a Média de duplicata da extração ± desvio padrão. ^b Média da triplicata ± desvio padrão.

Os diterpenos - principais componentes da MI - correspondem a 86 a 88% da MI para o café Arábica (Pacetti et al., 2015), e seu conteúdo permanece estável durante o processo de torrefação (Dias et al., 2014). Caveol e cafestol são os principais diterpenos do café e produzidos apenas por plantas do gênero *Coffea* (Dias et al., 2014). Eles são de interesse devido às atividades anticarcinogênicas, antioxidantes, anti-inflamatórias e hepatoprotetoras e também aos efeitos de hidratação da pele e proteção solar (Kim et al., 2009; Muriel e Arauz, 2010), embora o cafestol também esteja relacionado ao aumento nos níveis séricos de colesterol (Speer e Kölling-Speer, 2006). O óleo de café apresentou um teor total de diterpenos de 3720 mg 100g⁻¹, sendo 1980 e 1740 mg 100g⁻¹ de caveol e cafestol, respectivamente (Tabela 2.4). Oliveira et al. (2014) e Bitencourt et al. (2018). relataram maior eficiência na extração supercrítica de diterpenos de óleo de café verde em comparação à prensagem. Observou-se, no entanto, que o teor de caveol (Tabela 2.4) foi comparável ao relatado por Bitencourt et al. (2018) (até 1500 mg 100 g⁻¹) para óleo de café verde usando extração supercrítica.

Na MI também se destaca a presença de tocoferóis, tanto pela atividade vitamínica como pelo efeito antioxidante, que contribui para a estabilização das membranas celulares protegendo outros compostos bioativos. O óleo de café

apresentou como majoritário o isômero β -tocoferol (97% do total), seguido de α e δ , não sendo detectada a presença de γ -tocoferol (abaixo do LD de $0,07 \text{ mg } 100\text{g}^{-1}$) (Tabela 2.4). Observou-se, assim, um expressivo teor total de tocoferóis de $913 \text{ mg } 100\text{g}^{-1}$, correspondente a 271 mg de vitamina E (expressa como α -tocoferol) 100g^{-1} ou 298 UI de vitamina E 100g^{-1} .

Não há consenso na literatura sobre o perfil de tocoferóis em óleo de café Arábica torrado. González et al. (2001) reportaram como majoritário o isômero β (de $9,4$ a $16,1 \text{ mg } 100\text{g}^{-1}$), seguido por γ e α -tocoferol ($5,9$ a $9,5$ e $2,1$ a $3,4 \text{ mg } 100\text{g}^{-1}$) e ausência de δ -tocoferol. Ribeiro (2015) relatou maior teor de γ -tocoferol ($182 \text{ mg } 100\text{g}^{-1}$), seguido dos isômeros β , δ e α (teores de 94 , 25 e $1 \text{ mg } 100\text{g}^{-1}$, respectivamente). Ressalta-se que, além da diferença no perfil de isômeros, os autores obtiveram valores de tocoferóis totais muito inferiores aos obtidos nesse estudo, provavelmente pelo emprego de Soxhlet, com alta temperatura, para extração do óleo. Para óleo de café verde prensado, foram descritos teores de $13,3$ e $34,7 \text{ mg } 100\text{g}^{-1}$ de α e β tocoferol, respectivamente (Bitencourt et al., 2018). Destaca-se assim a eficiente extração de compostos da MI obtida pelo processo de prensagem do café torrado.

Da mesma forma como foi anteriormente discutido para o teor de umidade, como a extração do óleo foi feita por prensagem é possível verificar a presença de compostos hidrossolúveis como cafeína e ácidos clorogênicos, compostos de interesse pelo reconhecido efeito antioxidante. O óleo de café apresentou teores de $350 \text{ mg } 100\text{g}^{-1}$ de cafeína e de $10,71 \text{ mg } 100\text{g}^{-1}$ de ácidos clorogênicos totais (Tabela 2.4). A maior extração de cafeína foi atribuída a menor massa molecular ($194,194 \text{ g/mol}$) e maior solubilidade em água (22 g/L) (Pubchem, 2018) comparativamente aos ácidos clorogênicos.

Teores similares de cafeína, de 320 a $340 \text{ mg } 100\text{g}^{-1}$, foram reportados por Sanches (2016) para óleo de café Arábica torrado obtido por prensagem. Oliveira et al. (2014) destacaram a maior eficiência do processo de extração supercrítica com teores de cafeína de 260 a $1650 \text{ mg } 100\text{g}^{-1}$ de óleo de café Arábica verde.

Não se encontrou na literatura, dados relativos ao teor de ácidos clorogênicos em óleo de café torrado, mas para óleo de café verde, Bitencourt et al. (2018) reportaram teor de $8,8 \text{ mg GAE } 100\text{g}^{-1}$ empregando extração por prensagem, e Oliveira et al. (2014) relataram uma faixa mais ampla de valores (0 a $262 \text{ mg GAE } 100\text{g}^{-1}$) dependendo das condições de extração supercrítica. Deve-se considerar, no entanto que a estimativa por Folin-Ciocalteu não é específica para compostos

fenólicos, podendo a resposta ser também devida a outros compostos com capacidade redutora.

A presença desses compostos bioativos (Tabela 2.4) pode ser associada a características de atividade antioxidante e FPS observadas para o óleo de café torrado (Tabela 2.2).

Trinta e cinco compostos voláteis de diferentes classes (ácidos carboxílicos, cetonas, furanos, tiois, pirazinas, fenóis, piridinas, aldeídos, terpenos, álcoois, compostos de enxofre e tiazóis) foram quantificados no óleo (Tabela 2.5), sendo vários deles descritos como típicos do aroma de café torrado (Akiyama et al., 2007; López-Galilea et al., 2006).

Para óleo de café Arábica torrado, Getachew e Chun (2016) reportaram a presença de aldeídos, cetonas, furanos, pirróis, pirazinas, piridinas e compostos fenólicos (24 compostos voláteis) e Hurtado-Benavides et al. (2016) relataram um maior número de compostos (41 voláteis), principalmente furanos e pirazinas em produtos obtidos por extração supercrítica. No produto extraído por prensagem, Oliveira et al. (2005) identificaram 32 compostos voláteis, incluindo hidrocarbonetos, pirazinas, furanos e cetonas.

Os compostos voláteis encontrados em maior teor pertencem a classe de ácidos carboxílicos, cetonas, furanos e tiois, com destaque para o ácido acético que apresenta característica negativa, maltol, 2-furfurilthiol, acetato de furfurila e 2,6-dimetil-pirazina que apresentam características positivas. A classe de pirazinas continha o maior número de compostos voláteis, e menores teores de voláteis das classes de terpenos, álcoois, compostos de enxofre e tiazóis foram observados (Tabela 2.5). Os compostos voláteis do óleo de café torrado podem ser formados a partir da degradação térmica de carboidratos, aminoácidos, ácido ascórbico, lipídeos, ésteres e auto-oxidação de aldeídos e cetonas durante a torrefação do café (Buffo e Cardelli-Freire, 2004).

Os ácidos carboxílicos representam uma alta proporção da fração volátil de café torrado (Kalschne et al., 2018). Os ácidos voláteis apresentam odores característicos, o ácido acético, presente em alto teor no óleo de café torrado (1287,63 ng / g) (Tabela 2.5), está relacionado ao odor do vinagre (Belitz et al., 2009).

As cetonas também são abundantes no café torrado (Toledo et al., 2016); apresentando aromas como frutas, manteiga, cogumelos, mofo, caramelo e chá

(López-Galilea et al., 2006; Akiyama et al., 2007). O maltol, presente em maior conteúdo (835,94 ng / g) (Tabela 2.5), apresenta odor de caramelo (Belitz et al., 2009).

Os furanos são descritos como a principal classe química encontrada no café Arábica, seguida pelas pirazinas, piridinas e pirróis (Toledo et al., 2016). Eles podem dar um aroma de malte torrado, doce, grama, frutas, açúcar queimado, queimado e outros (López-Galilea et al., 2006; Akiyama et al., 2007; Nascimento et al., 2007; Belitz et al., 2009). O furano encontrado em maior teor no óleo de café torrado foi o acetato de furfural (539,88 ng / g) (Tabela 2.5), que possui odor floral e frutado (Nascimento et al., 2007).

Tabela 2.5 – Perfil de compostos voláteis do óleo de café Arábica torrado.

Grupo Sensorial ^a	Composto Volátil/Classe	Teor composto (ng/g) ^b	Teor Classe (ng/g)
Ácidos Carboxílicos			
Fermentado Químico / Pungente	ácido isovalérico	68,82	1422,01
	ácido acético	1287,63	
Vegetal / Herbáceo	ácido propanoico	65,56	
Cetonas			
Doce, Queimado	2,3-butanodiona	1,58	869,74
Doce, Queimado	2,3-pentanodiona	0,12	
Doce, Queimado	Acetoin	32,10	
Doce, Queimado	Maltol	835,94	
Furanos			
Floral	acetato de furfurila	539,88	741,87
Vegetal	Furfural	199,90	
Doce, Queimado	Furaneol	2,09	
Tiols			
Queimado (Café)	2-furfuriltiol (Fufurilmercaptana)	727,16	727,17
Pútrido	Metanotiol	0,01	
Pirazinas			
Tempero	2,3-dietil-5-metil- pirazina	1,05	560,29
Nozes	2,5-dimetil-pirazina	114,29	
Nozes	2,3-dimetil-pirazina	39,59	
-	2-isobutil-3-metil- pirazina	0,27	
-	2-isobutil-3-metoxi- pirazina	0,31	
-	2 acetil-3,5-dimetil- pirazina	6,00	
Queimado (Café)	2,6-dimetil-pirazina	361,41	
Mofado / Terra	Pirazina	37,37	
Fenóis			
Químico	Guaiacol	113,54	491,95
Doce / Baunilha	Vanilina	3,31	
Defumado	4-etil-guaiacol	89,14	

Defumado	4-vinil-guaiacol	285,15	
Defumado	cis-isoegenol	0,81	
Piridinas			
Queimado (Café)	Piridina	386,92	388,84
Queimado (Café)	2-acetil-piridina	1,92	
Aldeídos			
Pungente	Acetaldeído (Etanal)	87,88	113,83
Frutal	3-metil-butanal	25,95	
Terpenos			
Vegetal	Linalol	4,02	4,02
Álcoois			
Doce, Queimado	álcool benzílico	1,52	3,71
Defumado	álcool fenil-etílico	2,19	
Composto de enxofre			
Pútrido	Dissulfeto de dimetila	3,27	3,27
Tiazóis			
Queimado (Café)	4,5-dimetil-tiazol	0,48	1,11
Mofado / Terra	4-metil-tiazol	0,63	

^a Atributos sensoriais relacionados a cada componente foram citados com base no descrito por Akiyama et al. (2007), Belitz et al. (2009), Dulsat-Serra et al. (2016), Toledo et al. (2016) e Kalschne et al. (2018).

^b Média da duplicata.

Embora apresentados com conteúdo mais baixo, os tióis e as pirazinas têm um impacto significativo no aroma e sabor característicos das bebidas. Os tióis estão relacionados a aromas de café torrado, fresco, carne torrada, nozes, entre outros (Dulsat-Serra et al., 2016). Foi observado um alto teor de 2-furfuriltiol no óleo (727,16 ng / g) (Tabela 2.5), que é um composto aromático essencial em produtos de café torrado (Toledo et al., 2016, Nascimento et al., 2007; Belitz et al., 2009). As pirazinas são descritas como apresentando aromas de nozes, terra, torrado e capim (Czerny e Grosch, 2000; Akiyama et al., 2007; Toledo et al., 2016). A principal pirazina identificada no óleo de café torrado foi a 2,6-dimetilpirazina (361,41 ng / g), que apresenta um aroma característico de café queimado e cacau / nozes torradas (Nascimento et al., 2007).

2.4 CONCLUSÃO

O óleo de café torrado mostrou-se um produto com alta qualidade devido aos seus baixos valores de índice de peróxido e índice de acidez, expressivo teor total de tocoferóis e diterpenos, além da presença de cafeína e ácidos clorogênicos, resultando em alta atividade antioxidante. O óleo de café apresentou um alto efeito de fator de proteção solar (comparado a óleo de café verde e outros óleos essenciais) e o perfil dos ácidos graxos e triacilgliceróis foi similar ao descrito na literatura para óleo de café verde. No complexo perfil de voláteis, trinta e cinco compostos de diferentes classes foram identificados, com destaque para as pirazinas e o furfuriltiol. Dessa forma, demonstrou-se que o óleo de café torrado tem bom potencial para emprego em produtos de alimentos e cosméticos.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- Akiyama M, Murakami K, Ikeda M, Iwatsuki K, Wada A, Tokuno K, Onishi M, Iwabuchi H. 2007. Analysis of the headspace volatiles of freshly brewed arabica coffee using solid-phase microextraction. *J. Food Sci.* **72**, 388-396.
<https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00447.x>
- Amin MZ, Islam T, Mostofa F, Uddin MJ, Rahman MM, Satter MA. 2019. Comparative assessment of the physicochemical and biochemical properties of native and hybrid varieties of pumpkin seed and seed oil (*Cucurbita maxima* Linn.). *Heliyon* **5**, 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02994>
- AOCS. 2014. *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemist's Society*. Official Method CE 8-89. Champaign: AOCS Press. Vol 1 and 2.
- Belitz HD, Grosch W, Schieberle P. 2009. *Food Chemistry*. 4th, Springer, Berlin.
- Bitencourt RG, Ferreira NJ, Oliveira AL, Cabral FA, Meirelles AJA. 2018. High pressure phase equilibrium of the crude green coffee oil – CO₂ – ethanol system and

the oil bioactive compounds. *J. Supercrit. Fluids* **133**, 49–57.

<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.09.017>

Bonnet JP, Devesvre L, Artaud J, Moulin P. 2011. Dynamic viscosity of olive oil as a function of composition and temperature: A first approach. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **113**, 1019–1025. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201000363>

Brasil. 2005. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, n. 184, Seção 1. p.372.

Budryn G, Nebesny E, Zyzelewicz D, Oracz J, Miśkiewicz K, Rosicka-Kaczmarek J. 2012. Influence of roasting conditions on fatty acids and oxidative changes of Robusta coffee oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **114**, 1052–1061.

<https://doi.org/10.1002/ejlt.201100324>

Buffo RA, Cardelli-Freire C. 2004. Coffee flavour: An overview. *Flavour Fragr. J.* **19**, 99–104. <https://doi.org/10.1002/ffj.1325>

Calligaris S, Munari M, Arrighetti G, Barba, L, 2009. Insights into the physicochemical properties of coffee oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **111**, 1270–1277.

<https://doi.org/10.1002/ejlt.200900042>

Carvalho CRL, Mantovani DMB, Carvalho PRN, Moraes RMM. 1990. *Análises químicas de alimentos*. Manual Técnico. Campinas: ITAL, 121p.

Cornelio-Santiago HP, Gonçalves CB, Oliveira NA, Oliveira AL. 2017. Supercritical CO₂ extraction of oil from green coffee beans: Solubility, triacylglycerol composition, thermophysical properties and thermodynamic modelling. *J. Supercrit. Fluids* **128**, 386–394. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.05.030>

Corso MP, Vignoli JA, Benassi MT. 2016. Development of an instant coffee enriched with chlorogenic acids. *J. Food Sci. Technol.* **53**, 1380–1388.

<https://doi.org/10.1007/s13197-015-2163-y>

Czerny M, Grosch W. 2000. Potent odorants of raw Arabica coffee. Their changes during roasting. *J. Agric. Food Chem.* **48**, 868–872. <https://doi.org/10.1021/jf990609n>

Dangarembizi R, Chivandi E, Dawood S, Erlwanger KH, Gundidza M, Magwa ML, Muredzi P, Samie A. 2015. The fatty acid composition and physicochemical properties of the underutilised *Cassia abbreviata* seed oil. *Pak J. Pharm. Sci.* **28**, 1005–1008.

Dias RCE, Faria-Machado AF, Mercadante AZ, Bragagnolo N, Benassi MT. 2014.

- Roasting process affects the profile of diterpenes in coffee. *Eur. Food Res. Technol.* **239**, 961–970. <https://doi.org/10.1007/s00217-014-2293-x>
- Dulsat-Serra N, Quintanilla-Casas B, Vichi S. 2016. Volatile thiols in coffee: A review on their formation, degradation, assessment and influence on coffee sensory quality. *Food Res. Int.* **89**, 982–988. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.02.008>
- Getachew AT, Chun BS. 2016. Optimization of coffee oil flavor encapsulation using response surface methodology. *LWT - Food Sci. Technol.* **70**, 126–134. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.02.025>
- González AG, Pablos F, Martín MJ, León-Camacho M, Valdenebro MS. 2001. HPLC analysis of tocopherols and triglycerides in coffee and their use as authentication parameters. *Food Chem.* **73**, 93–101. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(00\)00282-X](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(00)00282-X)
- Guercia E, Berti F, Navarini L, Demitri N, Forzato C. 2016. Isolation and characterization of major diterpenes from *C. canephora* roasted coffee oil. *Tetrahedron: Asymmetry* **27**, 649–656. <https://doi.org/10.1016/j.tetasy.2016.06.008>
- Hurtado-Benavides A, Dorado DA, Sánchez-Camargo ADP. 2016. Study of the fatty acid profile and the aroma composition of oil obtained from roasted Colombian coffee beans by supercritical fluid extraction. *J. Supercrit. Fluids* **113**, 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.03.008>
- Ico. 2019. *International Coffee Organization*. Coffee Market Report – December 2019. Disponível em: <<http://www.ico.org/documents/cy2019-20/cmr-1219-p.pdf>> Acesso em 15 de Janeiro de 2020.
- Iso. 1978. International Organization for Standardization. *ISO 5509: Animal and Vegetable Fats and Oils: Preparation of Methyl Esters of Fatty Acids*. London: International Organization for Standardization.
- Kalschne DL, Viegas MC, Conti AJ, Corso MP, Benassi MT. 2018. Steam pressure treatment of defective *Coffea canephora* beans improves the volatile profile and sensory acceptance of roasted coffee blends. *Food Res. Int.* **105**, 393–402. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.11.017>
- Kaur CD, Saraf S. 2010. *In vitro* sun protection factor determination of herbal oils used in cosmetics. *Pharmacognosy Res.* **2**, 22-25. <https://doi.org/10.4103/0974-8490.60586>
- Kim HG, Hwang YP, Jeong HG. 2009. Caveol blocks STAT3 phosphorylation and induces apoptosis in human lung adenocarcinoma A549 cells. *Toxicol. Lett.* **187**, 28–

34. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2009.01.022>

López-Galilea I, Fournier N, Cid C, Guichard E. 2006. Changes in headspace volatile concentrations of coffee brews caused by the roasting process and the brewing procedure. *J. Agric. Food Chem.* **54**, 8560–8566. <https://doi.org/10.1021/jf061178t>

Mori ALB, Kalschne DL, Ferrão MAG, Fonseca AFA, Ferrão RG, Benassi MT. 2016. Diterpenes in *Coffea canephora*. *J. Food Compos. Anal.* **52**, 52–57.

<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2016.08.004>

Muriel P, Arauz J. 2010. Coffee and Liver Disease. *Fitoterapia* **81**, 297–305.

<https://doi.org/10.1016/j.jceh.2016.02.003>

Nascimento EA, Aquino FJT, Nascimento PM, Chang R, Morais SAL. 2007. Volatiles compounds and potent odorants of conilon coffee in different degrees of roasting. *Rev. Ciência Eng.* **16**, 23–30.

PubChem. 2018. *National Center for Biotechnology Information (NCBI)*. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>> Acesso em 13 de Maio de 2019.

Oliveira AL, Cruz PM, Eberlin MN, Cabral FA. 2005. Brazilian roasted coffee oil obtained by mechanical expelling: compositional analysis by GC-MS. *Ciência e Tecnol. Aliment.* **25**, 677–682. <https://doi.org/10.1590/S0101-20612005000400009>

Oliveira PMA, Almeida RH, Oliveira NA, Bostyn S, Gonçalves CB, Oliveira AL. 2014. Enrichment of diterpenes in green coffee oil using supercritical fluid extraction - Characterization and comparison with green coffee oil from pressing. *J. Supercrit. Fluids* **95**, 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.08.016>

Pacetti D, Lucci P, Frega NG. 2015. Unsaponifiable matter of coffee, in Preedy, VR, 1st Edition. *Coffee in Health and Disease Prevention*. London, England: Academic Press, 119- 127.

Plataforma Lames. 2019. Disponível em: < <http://projetos.extras.ufg.br/plames/>> Acesso em 15 de Janeiro de 2020.

Raba DN, Chambre DR, Copolovici DM, Moldovan C, Copolovici LO. 2018. The influence of high-temperature heating on composition and thermo-oxidative stability of the oil extracted from Arabica coffee beans. *PLoS One* **13**, 1–13.

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0200314>

Ribeiro, JM. 2015. Estudo da composição química e das atividades antioxidante e antibacteriana dos óleos extraídos dos grãos de café (*Coffea arabica*) cru e torrado. Dissertação, 72f. Mestrado em Química Orgânica. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2015. Disponível em: <

http://acervo.ufvjm.edu.br/jspui/bitstream/1/817/1/juliana_martins_ribeiro.pdf> Acesso em 15 de Janeiro de 2020.

Rocha CC, Reis C, Chaves ARM. 2013. Caracterização qualitativa de ácidos graxos como componentes dos óleos de grão de café verde, café torrado e borra de café, em: *VIII Simpósio de pesquisa dos cafés do Brasil*. Salvador-BA, 1–5.

Sanches MZ. 2016. *Avaliação das características físico-químicas e sensoriais de óleo de café torrado (Coffea arabica) durante armazenamento em diferentes temperaturas*. Dissertação, 68 f. Mestrado em Tecnologia de Alimentos.

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2016. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/2236/1/LD_PPGTAL_M_Sanches%20c%20Marcelo%20Zuchi_2016.pdf> Acesso em 15 de Janeiro de 2020.

Spector AA. 1999. Essentiality of fatty acids. *Lipids* **34**, 1–3.

<https://doi.org/10.1007/bf02562220>

Speer K, Kölling-Speer I. 2006. The lipid fraction of the coffee bean. *Brazilian J. Plant Physiol.* **18**, 201–216. <https://doi.org/10.1590/S1677-04202006000100014>

Stanciu I. 2019. A new mathematical model for the viscosity of vegetable oils based on freely sliding molecules. *Grasas Aceites*, **70**, 1-8.

<https://doi.org/10.3989/gya.0824182>

Toledo PRAB, Pezza L, Pezza HR, Toci AT. 2016. Relationship between the different aspects related to coffee quality and their volatile compounds. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **15**, 705–719. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12205>

Turatti JM. 2001. Extração e caracterização de óleo de café, em: *II Simpósio de pesquisa dos cafés do Brasil*. 1–15.

Wagemaker TAL, Carvalho CRL, Maia NB, Baggio SR, Guerreiro Filho O. 2011. Sun protection factor, content and composition of lipid fraction of green coffee beans. *Ind. Crops Prod.* **33**, 469–473. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.10.026>

Watkins SM, German JB. 2008. Unsaturated fatty acids, em Akoh CC, Min DB (Ed.) *Food Lipids – Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*. 3ed, CRC Press, Boca Raton, 514–530.

CAPÍTULO 3

**COMPARAÇÃO ENTRE MICROENCAPSULADOS DE ÓLEO DE
CAFÉ TORRADO PRODUZIDOS POR *SPRAY DRYING* E
COACERVAÇÃO COMPLEXA: CARACTERÍSTICAS E EFEITO
SENSORIAL**

3 CAPÍTULO 3: COMPARAÇÃO ENTRE MICROENCAPSULADOS DE ÓLEO DE CAFÉ TORRADO PRODUZIDOS POR SPRAY DRYING E COACERVAÇÃO COMPLEXA: CARACTERÍSTICAS E EFEITO SENSORIAL

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi produzir microencapsulados de óleo de café torrado pelas técnicas de *spray drying* (MSD) e coacervação complexa (MCC) comparando as propriedades das microcápsulas obtidas e avaliando o impacto sensorial. Obteve-se emulsões estáveis com auxílio de ultrassom, e eficiência de encapsulação acima de 80% em ambos os processos, com obtenção de microcápsulas com parede contínua e temperatura de transição vítrea similar (49°C). As microcápsulas MSD apresentaram teor de óleo de 10,2% e baixo teor de óleo superficial, e maior solubilidade e molhabilidade. As MCC se destacaram pelo maior teor de óleo (42,8%), maior eficiência de encapsulação, e maior diâmetro (125 µm). A avaliação sensorial por Tempo-intensidade mostrou que as microcápsulas conferiam aroma de café (quando dissolvidas em água), e que a percepção da intensidade de aroma de café durante o preparo de um café solúvel foi similar empregando MSD e MCC, mas houve preferência pela bebida adicionada das MCC ($p= 0,001$).

Palavras-chave: *Coffea arabica*, ultrassom, goma arábica, gelatina, amido, tempo-intensidade.

3.1 INTRODUÇÃO

O óleo de café torrado é um coproduto da indústria de café solúvel, podendo ser obtido por prensagem mecânica dos grãos antes do processo de extração (Oliveira et al., 2005). Os lipídeos representam de 8,6 a 15,4% da massa do café torrado (Pacetti et al., 2015). Os acilgliceróis são os componentes majoritários (80%), seguidos pelos compostos da matéria insaponificável, diterpenos, esteróis e tocoferóis (de 15% a 18%), ácidos graxos livres (0,5 a 4,2%) e ceras (1,5 a 2,5%) (Pacetti et al., 2015; Speer, & Kölling-Speer, 2006), além de mais de 30 compostos voláteis responsáveis pelo aroma característico do café torrado (Calligaris et al., 2009). Entre as aplicações do óleo de café torrado, destacam-se a sua adição no café solúvel para impedir a fragmentação dos grânulos, visando minimizar a incidência de pó fino, e o seu uso como aromatizante na indústria de alimentos (Calligaris et al., 2009; Hurtado-Benavides et al., 2016; Oliveira et al., 2005). Além disso, pelas propriedades antioxidantes e nutracêuticas, o óleo tem também aplicação em formulações cosméticas e preparações farmacêuticas (Calligaris et al., 2009).

Entretanto, a exposição do óleo de café ao ambiente pode resultar em alterações indesejáveis, tais como oxidação de compostos de interesse e evaporação de substâncias voláteis (Getachew e Chun, 2016). Assim, o uso da técnica de microencapsulação é uma alternativa para minimizar a perda de qualidade nutricional e de características sensoriais no óleo de café torrado.

A microencapsulação consiste em envolver um material sólido, líquido ou gasoso em um material de parede, para formar uma partícula que pode oferecer proteção contra oxigênio, calor, umidade e luz (Bakry et al., 2016; Gharsallaoui et al., 2007; Rosenberg et al., 1990), sendo particularmente interessante para materiais sensíveis à oxidação. A formação de emulsão, onde o recheio é incorporado à solução do material de parede, é a primeira etapa na microencapsulação de óleos (Carvalho et al., 2014). Teor de sólidos e viscosidade da emulsão e o método de emulsificação afetam a eficiência da microencapsulação, destacando-se ainda a importância de obter gotículas da fase dispersa de tamanho pequeno, para aumento da estabilidade e da retenção de compostos nas microcápsulas (Jafari et al., 2008).

A secagem por atomização ou *spray drying* é a técnica mais comumente empregada na encapsulação de óleos (Bakry et al., 2016). O processo envolve quatro etapas básicas: preparação da dispersão, homogeneização da dispersão, atomização e desidratação das partículas atomizadas (Bakry et al., 2016). Na microencapsulação por *spray drying* os principais materiais de parede utilizados são carboidratos, incluindo amidos modificados e hidrolisados, e proteínas. Os amidos têm a vantagem de ser relativamente baratos, apresentar sabor neutro e baixa viscosidade em alta concentração de sólidos, e, sua modificação pode melhorar a capacidade emulsificante e retenção de voláteis, diminuindo o teor de óleo superficial (Jafari et al., 2008). É um método de baixo custo utilizado em escala industrial, que permite produzir microcápsulas de forma relativamente simples, em uma operação contínua (Gharsallaoui et al., 2007), com a vantagem de ser um equipamento já disponível na indústria de café solúvel.

A microencapsulação por coacervação, utilizada na área alimentícia, cosmética e farmacêutica (Bakry et al., 2016), consiste em uma separação líquido-líquido que ocorre por associação de um (coacervação simples) ou mais polieletrólitos (complexa) numa solução, com a precipitação de um coacervado (Thies, 2007). Os materiais de parede mais utilizados nesse processo são gelatina e goma arábica (Bakry et al., 2016). A gelatina destaca-se pela disponibilidade comercial e boa formação de

coacervados (Thies, 2007) e, a goma arábica, pela capacidade emulsificante, solubilidade e baixa viscosidade (Gharsallaoui et al., 2007). É um processo de custo relativamente baixo, que não requer uso de altas temperaturas ou solventes, e com potencial para emprego em escala industrial (Xiao et al., 2014), mas que usualmente utiliza material de parede mais caro que o empregado para a técnica por *spray drying*. Microcápsulas produzidas por coacervação complexa destacam-se pela característica de liberação controlada do recheio após ruptura além da resistência ao calor (Dordevic et al., 2014; Gouin, 2004). Comparativamente ao processo por *spray drying*, é possível adicionar maior quantidade de material de recheio em relação ao material de parede (Xiao et al., 2014).

Para a microencapsulação de óleo de café torrado por *spray drying*, Frascareli et al. (2012a) empregaram como material de parede a goma arábica e avaliaram as condições do processo, caracterizando a emulsão e as microcápsulas, quanto ao tamanho e morfologia, eficiência do processo e estabilidade (higroscopicidade e oxidação lipídica). Em outro estudo, Frascareli et al. (2012b) estudaram outros agentes de parede (proteína de soro de leite e maltodextrina) associados a goma arábica, avaliando a estabilidade das microcápsulas (isotermas de sorção, temperatura de transição vítrea, retenção de óleo e estabilidade oxidativa). Veiga et al. (2016) estudaram a encapsulação de óleo de café torrado por coacervação complexa, empregando gelatina/goma arábica e transglutaminase como agente reticulante, e verificaram o efeito de diferentes formulações na eficiência de encapsulação e características das microcápsulas. Outros métodos de microencapsulação de óleo de café torrado foram avaliados, como a miniemulsificação/evaporação de solvente (Freiberger et al., 2015) e a formação de partículas por suspensão em gás saturado (Getachew e Chun, 2016); entretanto, tais trabalhos utilizaram materiais de parede (ácido poli-L-lático, polihidroxibutilato-covalerato) ou solventes (polietilenoglicol) pouco compatíveis com emprego em alimentos.

Considerando o exposto, observa-se o pequeno número de estudos com óleo de café torrado, e que não há na literatura comparação entre as duas técnicas mais aplicáveis industrialmente, *spray drying* e coacervação complexa, na microencapsulação de óleo de café torrado. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi comparar o efeito destas técnicas de produção sobre as características das

microcápsulas obtidas, bem como avaliar o impacto sensorial das microcápsulas quando adicionadas a um produto alimentício.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1 Materiais

O óleo de café foi fornecido pela Companhia Iguaçu de Café Solúvel (Cornélio Procópio, Brasil). A extração foi realizada por prensagem a frio de um café Arábica com grau de torra média em extratora Scottech Ert 50 (Vinhedo, São Paulo, Brasil). O óleo foi mantido em freezer doméstico a -22°C até seu emprego. Informações detalhadas sobre características físicas e de composição do óleo estão descritas no Capítulo 2.

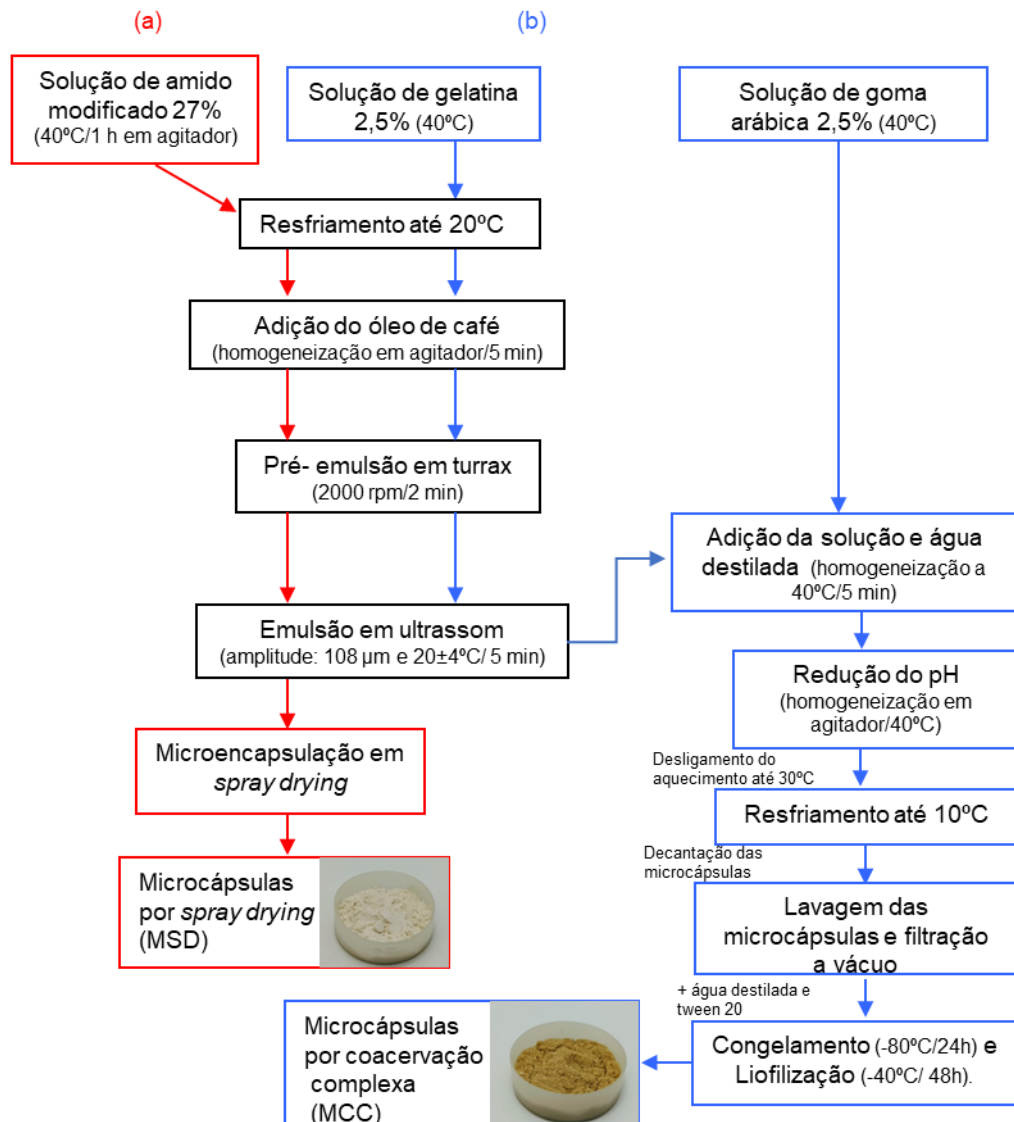
O amido Dextrina Capsul® (amido de milho ceroso modificado com anidrido octenilsuccinato) que foi empregado como material de parede das microcápsulas obtidas por *spray drying* foi fornecido pela Ingredion Brasil Ltda (São Paulo, Brasil). O material de parede das cápsulas obtidas por coacervação complexa, gelatina tipo A e goma arábica, foi adquirido da Gelita (Maringá, PR, Brasil) e Nexira (Instantgum, São Paulo, Brasil), respectivamente.

Para a análise sensorial, foram utilizados cafés solúveis cedidos pela Companhia Iguaçu de Café Solúvel (Cornélio Procópio, Brasil). Os cafés solúveis foram produzidos em planta comercial, empregando café Robusta com torra média, com secagem por *spray dryer* para obtenção na forma de pó.

3.2.2 Microencapsulação Do Óleo De Café Por Spray Drying E Coacervação Complexa

Um fluxograma da produção das microcápsulas de óleo de café torrado por *spray drying* e coacervação complexa pode ser observado na Figura 3.1.

Figura 3.1– Fluxograma da produção de microcápsulas de óleo de café torrado por *spray drying* (a) e coacervação complexa (b). Etapas destacadas em preto são comuns aos dois processos, do *spray* em vermelho, e da coacervação em azul.



A emulsão para o processo de microencapsulação por *spray drying* foi previamente preparada a uma concentração de sólidos totais (material de parede + óleo) de 30% (Baranauskiené et al., 2007; Vaidya et al., 2006) e uma proporção óleo/teor de sólidos de 10%. Para a emulsão para o processo de coacervação complexa foi utilizado 65% de óleo (em relação ao material de parede), definido após testes preliminares.

Para o processo de microencapsulação por *spray drying*, a emulsão foi feita conforme descrito por Silva et al. (2016).

O amido modificado foi dissolvido em água destilada a 40 °C (27% m/m) e a mistura mantida sob agitação por 1h em agitador até sua completa hidratação. Foi preparado 300g de solução para cada batelada. Após as soluções atingirem 20°C, o óleo foi adicionado, e uma pré-emulsão foi preparada em homogeneizador Tecnal TE-102 (Piracicaba, Brasil) a 2000 rpm por 2 min. Em seguida, a pré-emulsão foi submetida à aplicação de ultrassom QSONICA Q700 (Newtown, EUA), empregando a sonda 4220 (diâmetro de 13 mm e amplitude máxima da sonda do ultrassom de 120 µm). Para controle da temperatura, empregou-se um banho termostaticado Tecnal TE-2005 (Piracicaba, Brasil) com bomba de circulação externa acoplada a um béquer encamisado. A sonda trabalhou em frequência constante de 20 kHz, e amplitude de 108 µm e temperatura de $20 \pm 4^\circ\text{C}$ por 5 min (Figura 3.1).

Para a microencapsulação foi utilizado *spray dryer* LabPlant SD-05 (Chelmsford, Inglaterra), operando sob as seguintes condições: bico duplo fluido com diâmetro de 0,7 mm; temperatura do ar de entrada de $180 \pm 2^\circ\text{C}$; temperatura do ar de saída de $105 \pm 5^\circ\text{C}$; vazão de alimentação de 490 mL h^{-1} ; fluxo de ar de $64 \pm 3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e pressão do ar comprimido de 1,8 bar (Figura 3.1).

Para a técnica por coacervação complexa, a preparação da emulsão foi realizada conforme descrito por Ach et al. (2015) com algumas modificações. Duas soluções aquosas, de gelatina e goma arábica, ambas a 2,5% (m/m), foram preparadas e mantidas a 40°C. Para cada batelada, preparou-se 250 g de cada solução. O óleo foi adicionado à solução de gelatina (a 20°C) e pré-emulsionado em homogeneizador e emulsificado em ultrassom, conforme descrito anteriormente. Na sequência, a solução de goma arábica foi adicionada à emulsão sob agitação (Figura 3.1).

O pH da emulsão foi reduzido para 4,0 pela adição de HCl (0,5 M) sob agitação (Dong et al., 2011). O sistema de aquecimento foi desligado até a solução atingir 30°C e, na sequência, a solução foi resfriada em banho de água e gelo até 10°C sob agitação para a decantação das microcápsulas formadas. As microcápsulas foram lavadas com água destilada e filtradas a vácuo. Em seguida foram adicionadas 10 gotas de Tween 20 e água destilada em placas de petri, e as microcápsulas foram congeladas a -80°C e secas em liofilizador Christ Alpha 2-4 LDplus (Osterode am Harz, Alemanha) durante 48h a -40°C (Figura 3.1).

As microcápsulas foram preparadas logo anteriormente às análises e aplicação, sendo mantidas a -22°C até seu uso. Foram produzidas em torno de 200 g

de cada tipo de microencapsulado, empregando-se nove bateladas para *spray drying* e onze para coacervação. Para amostragem, foram reunidas várias bateladas, compondo 2 lotes de cada tipo de microcápsula, por *spray drying* (MSD) e por coacervação complexa (MCC), e sendo retirada duas porções de cada lote para a análise de eficiência. Posteriormente, os 2 lotes de cada tipo de microcápsula foram homogeneizados.

3. 2.3 Avaliação das Emulsões

Foi avaliada a estabilidade das emulsões de acordo com a metodologia descrita por Ye e Singh (2006). Imediatamente após homogeneização, uma alíquota de 10 mL da emulsão foi transferida para uma proveta graduada e, posteriormente, selado e estocado a 25°C. Observação visual foi feita após os períodos de 4, 12, 24, 48 e 72 h do preparo da emulsão.

O diâmetro médio das gotas foi também avaliado. Após a formação das emulsões, alíquotas foram colocadas em lâminas, cobertas com lamínulas e observadas em microscópio ótico (Leica DMLS, Wetzlar, Alemanha). A captação de imagens foi realizada por câmera digital Motican 2500 UBS 2.0 (Motic, Kowloon, Hong Kong) utilizando uma objetiva de 100x. Após sequestro das imagens, o diâmetro de 600 gotas de cada emulsão foi medido utilizando-se o software Motic Images Plus 2.0 (Motic, Kowloon, Hong Kong). Considerando as gotas da emulsão perfeitamente esféricas, o diâmetro médio das gotas (diâmetro médio de Sauter - D32) foi calculado pela equação 3.1.

$$D_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n z_i d_i^3}{\sum_{i=1}^n z_i d_i^2} \quad (\text{eq. 3.1})$$

Onde z_i = número de gotas com diâmetro d_i .

3.2.4 Caracterização Das Microcápsulas

3.2.4.1 Teor de óleo e eficiência de encapsulação

A extração de óleo foi realizada conforme Bae e Lee (2008) com modificações, dissolvendo 0,5 g de MCC em 4 mL de água destilada a 50°C e 1,5 g de MSD em 5

mL de água destilada a 50°C. Em seguida, agitou-se por 10 min em vortex e foram adicionados 15 mL de hexano:isopropanol (3:1, v/v). A dispersão foi centrifugada por 10 min a 4400g a 4°C (Eppendorf 5804 R, Hamburgo, Alemanha). O sobrenadante foi coletado em balão de fundo redondo previamente seco e pesado. Na sequência, foram adicionados mais 10 mL de hexano:isopropanol (3:1, v/v) ao tubo e agitado por 5 min em vortex e centrifugado (10 min, 4400g, 4°C), coletando os sobrenadantes. Essa etapa foi repetida, e em seguida os sobrenadantes foram evaporados a 50°C em evaporador rotativo Marconi modelo MA 120 (Piracicaba, Brasil) a 7 rpm até massa constante. O teor de óleo total (OT, %) foi determinado pela razão da massa de óleo extraída e a massa das microcápsulas secas.

O teor de óleo não encapsulado, denominado óleo superficial (OS, %), foi determinado para MSD de acordo com Bae e Lee (2008) com modificações. Foram adicionados 15 mL de hexano a 1,5 g de microcápsulas e a mistura foi agitada manualmente durante 2 min a temperatura ambiente para extração do óleo livre. Em seguida, a mistura foi filtrada e o material retido no filtro lavado três vezes com 20 mL de hexano. Posteriormente, o solvente foi evaporado nas mesmas condições empregadas para OT. O óleo superficial foi determinado pela razão da massa do óleo superficial e a massa das microcápsulas secas (Jafari et al., 2008).

A eficiência de encapsulação (EE) foi calculada para MSD como a razão entre o teor de óleo encapsulado (OT – OS) e o teor de óleo total (OT), expressa em porcentagem. Para MCC, a EE foi calculada de acordo com Saravanan e Rao (2010), considerando a razão entre o teor de óleo encapsulado (dado pelo teor de óleo total multiplicado pelo rendimento do processo de obtenção das microcápsulas liofilizadas) e o teor inicial de óleo adicionado à emulsão, sendo expressa em porcentagem.

3. 2.4.2 Atividade de água, umidade, molhabilidade e solubilidade

A a_w foi medida em triplicata em um analisador Aqualab 4 TEV (Decagon, Pullman, EUA) a 25°C.

A umidade foi determinada em duplicata gravimetricamente, por secagem das microcápsulas (2 g) em estufa a 105°C até peso constante (Aoac, 1997).

A molhabilidade foi determinada, em triplicata, conforme descrito por Botrel et al. (2014). As microcápsulas (0,1 g) foram adicionadas sobre a superfície de 100 mL

de água destilada a 20°C sem agitação. A molhabilidade foi estimada considerando o tempo necessário para as partículas submergirem e desaparecerem da superfície da água.

A solubilidade foi avaliada, em triplicata, de acordo com Cano-Chauca et al. (2005), com modificações. As microcápsulas (0,2 g) foram adicionadas a 20 mL de água destilada a 95°C e agitadas durante 5 min em vortex. A solução foi centrifugada a 3000g durante 5 min. Uma alíquota de 5 mL do sobrenadante foi transferida para uma placa de petri e seca em estufa a 105°C durante a noite. A solubilidade (S) foi calculada pela equação 3.2.

$$S(\%) = \frac{\text{gramas de sólidos no sobrenadante} \times 4}{\text{gramas de amostra}} \times 100 \quad (\text{eq. 3.2})$$

3.2.4.3 Cor e densidade aparente

A determinação de cor foi realizada em triplicata usando um colorímetro Minolta CR-400 (Minolta, Osaka, Japão), com iluminante D65. Os resultados foram expressos em luminosidade (L*), Cromo (C*) e tonalidade cromática (h*).

A densidade aparente do leito das partículas foi determinada em triplicata pela medida do volume ocupado por 2 g das microcápsulas em uma proveta graduada de 25 mL (Botrel et al., 2012).

3.2.4.4 Diâmetro médio das partículas e span

Empregou-se um analisador de tamanho de partículas por difração a laser (Laser Scattering Spectrometer Mastersizer 2000, Malvern, Reino Unido), e o diâmetro médio das microcápsulas foi determinado baseando-se no diâmetro médio de uma esfera de mesmo volume (diâmetro de De Brouckere D₄₃). A amostra foi dispersa em álcool etílico (99,5%) e submetida a 6 leituras em duplicata. Foi também calculado o span, que considera o diâmetro médio equivalente a 90%, 50% e 10% do volume cumulativo, indicando a uniformidade da partícula.

3. 2.4.5 Temperatura de transição vítrea

As microcápsulas (5 mg) foram colocadas em cápsulas de alumínio de 20 μ L, pesadas e fechadas hermeticamente. Foi usado um calorímetro diferencial de varredura Shimadzu modelo TGA-50 (Shimadzu, Kyoto, Japão). Inicialmente, a amostra foi aquecida até 100°C a uma taxa de 10°C/min, e depois resfriada até a temperatura ambiente a uma taxa de -10°C/min. Uma segunda corrida foi realizada de modo a reduzir os efeitos da entalpia de relaxação que apareceram na primeira corrida. As análises foram realizadas em duplicata e a temperatura de transição vítrea (T_g) foi calculada com o *software* TA-60WS (Shimadzu, Kyoto, Japão).

3. 2.4.6 Isotermas de sorção

As isotermas foram obtidas por método dinâmico, a análise foi realizada em duplicata a 25°C. As microcápsulas (600 mg) foram colocadas em cápsulas de inox e analisadas em gerador de isotermas Aqua Sorp IG1051 (Decagon, EUA). Os dados foram ajustados para o modelo de Guggenheim-Anderson-de Bôer (GAB), conforme equação 3.3.

$$X_W = \frac{C \times k \times m_0 \times a_w}{[(1 - k \times a_w) \times (1 - k \times a_w + C \times k \times a_w)]} \quad (\text{eq. 3.3})$$

Onde: X_w = umidade no equilíbrio (g/g sólidos); a_w = atividade de água; m_0 = umidade na monocamada (g/100g sólidos); C e k constantes.

3.2.4.7 Morfologia

A morfologia foi avaliada observando-se a microscopia ótica das MCC úmidas antes de serem liofilizadas (como o descrito na avaliação das emulsões, item 3.2.3), e microscopia eletrônica de varredura das MCC e MSD secas.

Para a microscopia eletrônica de varredura as microcápsulas foram fixadas em porta amostra metálico com uma fita de carbono dupla face. Em seguida, foram metalizadas com uma liga de ouro com grau de pureza de 99,6%, em um metalizador Sputter Coater SCD 050 (BAL-TEC, Liechtenstein) a uma taxa de recobrimento de 0,51 Å/s, por 98 s, em voltagem de 40 mA, e 0,5 mbar. A avaliação foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200, que operou a 15 kV com

ampliações de 600x e 5000x. A aquisição das imagens foi realizada pelo software XTM 2001 (FEI company, Netherlands).

3. 2.5 Análise Estatística

O diâmetro médio das gotas das emulsões e os resultados dos dois tipos de microcápsulas para óleo total, eficiência de encapsulação, aw, umidade, solubilidade, molhabilidade, cor, densidade aparente, diâmetro das partículas, span, e temperatura de transição vítrea, foram comparados por teste t ao nível de 5% de significância, usando o software Statistica 7.1 (Statsoft, 2006).

3. 2.6 Análise Sensorial

Os testes foram realizados no laboratório de análise sensorial em cabines individuais sob luz vermelha (tempo-intensidade) e branca (preferência). Os procedimentos foram aprovados pelo Comitê de Ética em Pesquisa Envolvendo Seres Humanos (CAAE: 82054617.9.0000.5231). Todos os avaliadores eram consumidores regulares de café.

As bebidas foram servidas em copos descartáveis de isopor (50 mL) tampados com tampa plástica, codificados com três dígitos. A ordem de apresentação das amostras foi balanceada.

3.2.6.1 Avaliação da intensidade de aroma de café durante preparo de bebida adicionada de microcápsulas

Antes de iniciar as análises, os avaliadores realizaram uma sessão de familiarização preliminar, com o uso de software Sensomaker 1.9 (Sensomaker, 2017), e com o procedimento do teste. Na cabine estava disposto um computador para o avaliador indicar em uma escala na tela a intensidade do aroma de café percebido ao longo do tempo da prova. Os avaliadores receberam um copo de isopor tampado (com capacidade de 80 mL) com café solúvel e outro com 50 mL de água a 95°C. Os avaliadores foram orientados a iniciar o teste no computador, na sequência abrir a tampa, e adicionar a água à amostra e mexer durante os 10s iniciais, simulando o preparo. Nesse momento se iniciava o teste de Tempo Intensidade (TI), na qual o

avaliador registrou a intensidade do aroma de café aspirando a solução durante os 40s de realização da prova.

Para o teste de familiarização do TI, foram utilizadas duas bebidas de café solúvel nas concentrações de 0,7 e 1,5 g de café solúvel/50 mL de água. As respostas individuais foram comparadas com o perfil da média. Os avaliadores que apresentaram comportamento muito diferenciado da equipe com relação à intensidade de percepção do aroma ou que não discriminaram entre as bebidas com diferentes intensidades não fizeram parte da avaliação sensorial final (dados não mostrados).

A equipe para os testes de Tempo-Intensidade (TI) foi composta por 16 avaliadores, com predominância de mulheres (69%), adultas (13% com menos de 25 anos, e 87%, entre 25 e 50 anos) e com alta escolaridade (100% com ensino superior completo). Os avaliadores apresentavam um hábito de alto consumo de café, no qual 56% consumiam entre 1 e 2 xícaras/ dia de café (solúvel, torrado e moído ou ambos), 38%, de 3 a 5 xícaras/dia, e 6% não consumiam.

Foram realizados dois diferentes testes de TI: um em que as bebidas foram preparadas com microcápsulas adicionadas ao café solúvel e outro em que as microcápsulas foram dissolvidas somente em água, para avaliar o aroma sem a influência da matriz de café solúvel. Para os testes com café solúvel, definiu-se como critério uma adição de 5% de óleo de café torrado, considerando a massa de café solúvel (1,2 g). Pela diferença do teor de óleo em cada condição, foram calculadas as massas de microcápsulas MSD e MCC a serem adicionadas para obter a concentração de 5%. Mesma quantidade de microcápsulas foi utilizada para o teste com água.

Tendo em vista a necessidade de preparo rápido e uniforme da bebida por todos os avaliadores, após pesagem do café solúvel e/ou da microcápsula correspondente no copo de isopor, a massa seca foi pré-dissolvida em 2 mL de água a temperatura ambiente imediatamente antes do preparo do café, para facilitar e uniformizar a dissolução. O copo tampado foi entregue ao avaliador que realizou, na sequência, o preparo com água quente.

Cada bebida foi avaliada separadamente, sendo avaliadas duas amostras, uma com MSD e uma com MCC, por sessão. Para obter repetição de análise, foi feito um total de 4 sessões, duas com bebidas de café solúvel e duas com microcápsulas em água.

Os dados foram coletados e calculados usando o software Sensomaker. A partir das curvas individuais dos avaliadores, foram geradas pelo software curvas médias da equipe, considerando-se a repetição (num total de 32 respostas para cada bebida). Os parâmetros obtidos das curvas de Tempo-Intensidade foram: $I_{\text{máx}}$: intensidade máxima; TI 90%: tempo quando a intensidade é 90% de $I_{\text{máx}}$ na parte crescente da curva (s); TD 90%: tempo quando a intensidade é 90% de $I_{\text{máx}}$ na parte decrescente da curva (s); Plateau 90%: intervalo de tempo em que a intensidade é $\geq 90\%$ de $I_{\text{máx}}$ (s); área: área sob a curva. Os parâmetros das curvas de TI para os dois tipos de microcápsulas foram comparados por teste t ao nível de 10% de significância (Statsoft, 2006).

3. 2.6.2 Teste pareado de preferência

A equipe foi composta por 60 avaliadores, também com predominância de mulheres (68%). Os participantes eram mais jovens (72% com menos de 25 anos), e com menor escolaridade (67% com ensino superior incompleto e os demais com superior completo) que a equipe do TI, mas apresentavam também consumo regular de café: 67% consumiam de 1 a 2 xícaras/dia de café (solúvel, torrado e moído ou ambos), 32% consumiam 3 xícaras/dia ou mais e 1% não consumiam.

Foi avaliada a preferência, comparando-se bebidas de cafés solúveis adicionados de microcápsulas MCC e MSD. As bebidas foram preparadas com 1,2 g de café solúvel para 50 mL de água a 95°C (Kobayashi e Benassi, 2012). Definiu-se a massa de microcápsulas a ser adicionada considerando a porcentagem de 2,5% de óleo de café com relação a massa de café solúvel. O café foi preparado imediatamente antes do teste e servido à temperatura de 55 a 60°C em copo de isopor tampado (50 mL).

Os avaliadores foram orientados a provar as duas bebidas e indicar a preferida, água e biscoito água e sal foram disponibilizados durante as provas.

O número mínimo de avaliadores foi estimado utilizando o programa V-Power (2017), considerando os parâmetros de sensibilidade de $\alpha = 0,05$, $\beta = 0,20$ e $P_{\text{max}} = 40\%$, sendo recomendado um mínimo de 42 avaliadores. Os resultados também foram avaliados pelo programa V-Power (2017).

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Avaliação das Emulsões

Após testes preliminares (dados não mostrados), definiu-se a proporção de 10% de óleo/teor de sólidos para *spray drying*, de forma similar ao reportado por Baranauskiené et al. (2007) e Frascareli et al. (2012a), e de 65% de óleo/material de parede para a coacervação complexa. A emulsão para a produção por *spray* com 10% de óleo manteve-se estável a temperatura ambiente até 24h de preparo, com leve separação de fases e óleo na superfície após 48h, enquanto a emulsão para a produção por coacervação, se manteve estável por até 48h em temperatura ambiente. Em 72h ocorreu a separação de fases em ambas as emulsões, observando-se a presença de óleo na superfície. Esse comportamento indicou que ambas as emulsões se manteriam estáveis durante um tempo maior que o necessário para a produção das microcápsulas. Destaca-se que foi possível obter emulsão estável para produção de microcápsulas por coacervação, empregando goma arábica e gelatina, com teor de óleo seis vezes maior que o da emulsão para o *spray* que empregou amido modificado.

Frascareli et al. (2012a) microencapsularam óleo de café torrado por *spray drying* com goma arábica e concluíram que as emulsões preparadas com maior teor de óleo foram menos estáveis, atribuindo esse comportamento à menor proporção de material de parede emulsionante disponível para recobrir as gotículas de óleo, levando a uma coalescência mais rápida das gotículas.

Por microscopia ótica (Figura 3.2), foram determinados a distribuição do tamanho (Figura 3.3a) e o diâmetro médio das gotas das emulsões (Figura 3.2). A emulsão para a produção de MSD apresentou menor ($p < 0,05$) diâmetro médio das gotas ($0,8 \pm 0,0 \mu\text{m}$) do que a emulsão para MCC ($1,8 \pm 0,1 \mu\text{m}$). Ambas as emulsões apresentaram distribuição unimodal, ou seja, com um pico representativo da amostra avaliada; no entanto, a emulsão para MSD apresentou um pico mais estreito e mais alto, indicando uma maior uniformidade das gotas (Figura 3.3a).

Um dos fatores a que esse comportamento pode ser atribuído é a maior proporção de óleo em relação ao material de parede utilizada na emulsão para a produção de MCC. Ou seja, há uma menor quantidade de agente estabilizante em

relação ao óleo para ser adsorvido na interface óleo-água, necessário para reduzir a tensão interfacial. Consequentemente, há formação de gotas de óleo maiores.

O tamanho das gotículas da fase da emulsão é muito importante no processo de *spray drying*, uma vez que gotículas pequenas aumentam a estabilidade e previnem a coalescência da emulsão (Jafari et al., 2008; Silva et al., 2015), bem como contribuem para a eficiência de encapsulação nas microcápsulas (Soottitantawat et al., 2005). Não se encontrou na literatura informação sobre emulsões para uso em microencapsulação por coacervação complexa. Para o processo de produção por *spray drying*, reporta-se que geralmente as gotículas da emulsão estão na faixa de 0,1 a 100 μm (Bakry et al., 2016). Frascareli et al. (2012a), que produziram emulsão de óleo de café torrado com goma arábica com homogeneizador rotor-estator, obtiveram gotas de tamanho na faixa de 2,90 a 5,18 μm , valores superiores às das emulsões produzidas nesse trabalho (Figura 3.2).

Figura 3.2 – Microscopia ótica* das emulsões para a produção de microcápsulas por coacervação complexa (a) e *spray drying* (b). *Aumento de 100x.

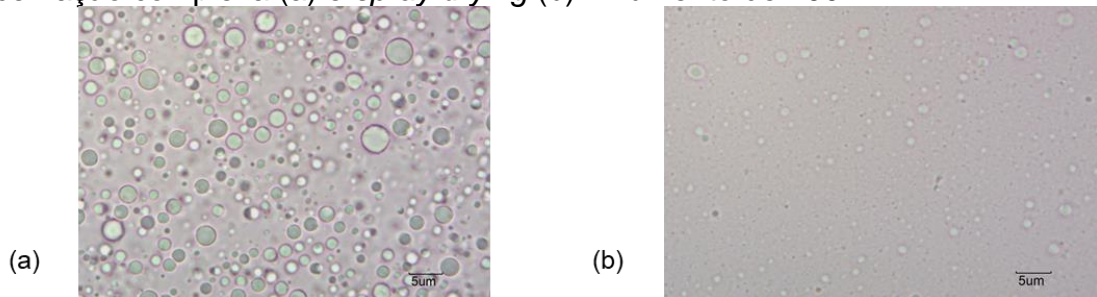
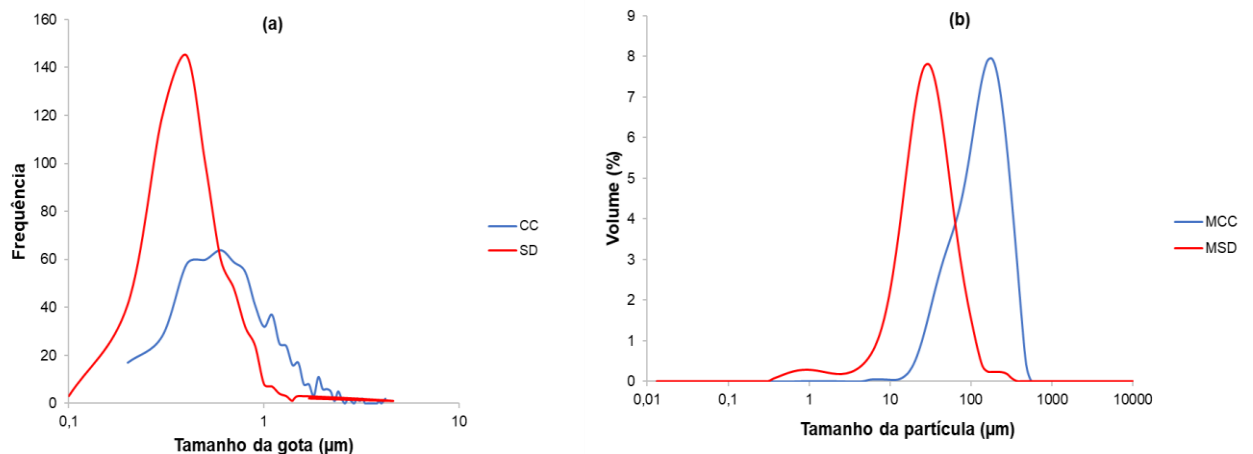


Figura 3.3 – Distribuição das gotas das emulsões (a) e das partículas das microcápsulas (b).



Nesse sentido, observa-se que o uso conjunto de homogeneizador e ultrassom foi útil para produzir gotas de óleo de tamanho menor que o usualmente descrito na literatura, o que justifica a estabilidade das emulsões.

3. 3.2 Caracterização das Microcápsulas

As MSD apresentaram baixa porcentagem de óleo superficial (1,6%) (Tabela 3.1), o que é desejável, uma vez que o mesmo pode causar alterações das propriedades físicas das microesferas, tais como fluidez, densidade aparente e dispersibilidade, além de estar mais susceptível a oxidação (Keogh et al., 2001). O baixo teor de óleo superficial pode ser atribuído à boa estabilidade da emulsão e ao pequeno diâmetro médio das gotas, uma vez que a literatura descreve que, em pequenas gotículas, o óleo é aprisionado de forma eficiente na matriz do material de parede, e a emulsão se torna mais estável durante os processos de atomização e secagem (Jafari et al., 2008).

O teor de óleo total foi de 42,8% para as MCC e 10,2% para as MSD (Tabela 3.1). De modo geral, a eficiência de encapsulação (EE) foi alta, indicando que, acima de 80% do óleo estava efetivamente encapsulado; uma maior eficiência ($p < 0,05$) foi observada com o emprego da coacervação (91%). A eficiência obtida nos dois processos (Tabela 3.1) foi superior ao descrita para microencapsulação de óleo de café por spray, de 48 a 82% (Frascareli et al., 2012a), e coacervação complexa, de 33,4 a 68% (Veiga et al., 2016).

Tabela 3.1 – Teores de óleo superficial, óleo total e eficiência de encapsulação para microcápsulas de óleo de café torrado produzidas por coacervação complexa (MCC) e *spray drying* (MSD)*.

Parâmetros	MCC	MSD
Óleo superficial (%)	NA	1,6 ± 0,2
Óleo total (%)	42,8 ^a ± 0,7	10,2 ^b ± 0,2
Eficiência de encapsulação (%)	90,9 ^a ± 1,5	84,4 ^b ± 1,8

*Média (n=4; 2 lotes, 2 repetições analíticas) ± desvio padrão. NA: Não se aplica para MCC. Médias com letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa (Teste t, $p \leq 0,05$).

Comparando os dois tipos de microcápsulas de óleo de café, as MSD apresentaram maior aw e umidade ($p < 0,05$) (Tabela 3.2). O teor de umidade é um indicador da adequação do processo de secagem, uma vez que age como um plastificante e deprime a temperatura de transição vítrea, afetando negativamente as características físicas (aglomeração e compactação de pós) e químicas (devido ao aumento da mobilidade dos compostos presentes na matriz que acelera as reações químicas) (Bhandari e Roos, 2017). O resultado de aw (Tabela 3.2) indica que o material de parede influenciou a intensidade com o qual a água se associa com os constituintes. Esses valores estão na faixa dos descritos na literatura para microencapsulação de óleos por *spray* e coacervação complexa (Botrel et al., 2012; Comunian et al., 2016; Frascareli et al., 2012a).

Para os dois tipos de microcápsulas, foi observada boa solubilidade em água a 95°C (acima de 58%) (Tabela 3.2), superior a descrita na literatura por Fernandes et al. (2014) para materiais de parede similares (46%). As MSD se destacaram pela maior solubilidade ($p < 0,05$) (83%), comportamento associado a provável maior facilidade de dissolução do amido modificado em água, em comparação com a gelatina e goma arábica, e ao menor tamanho de partículas (maior área superficial).

A molhabilidade é uma das propriedades de reconstituição utilizada para avaliar a capacidade do pó de adsorver água em sua superfície (Gaiani et al., 2007), e pode ser influenciada pelo tamanho de partícula, porosidade e ligações intermoleculares (Schubert et al., 2003). As MSD apresentaram maior ($p < 0,05$) valor de molhabilidade, de 1331s, comparativamente as MCC (Tabela 3.2), provavelmente em função do menor tamanho de partícula (Figura 3.3b) e menor densidade. Ressalta-se que as MCC foram secas por liofilização, resultando em partículas porosas, o que pode ter influenciado também na maior facilidade de molhabilidade. Esses valores foram superiores ao relatados na literatura para microencapsulação de óleos por *spray drying* com materiais de parede semelhantes (de 254 a 525s) (Felix et al., 2017; Fernandes et al., 2014; Getachew e Chun, 2016).

Tabela 3.2 – Caracterização das microcápsulas de óleo de café torrado produzidas por coacervação complexa (MCC) e *spray drying* (MSD)*.

Parâmetros	MCC	MSD
Aw	0,21 ^b ± 0,00	0,26 ^a ± 0,00
Umidade (% base úmida)	2,67 ^b ± 0,07	4,23 ^a ± 0,04
Solubilidade em água a 95°C (%)	58 ^b ± 2	83 ^a ± 3
Molhabilidade (s)	1100 ^b ± 6	1331 ^a ± 16
Cor	L*	73,5 ^b ± 0,1
	C*	23,9 ^a ± 0,4
	h*	79,4 ^b ± 0,0
Densidade aparente (g/cm ³)	0,48 ^a ± 0,03	0,40 ^b ± 0,01
D ₄₃ (µm)	125 ^a ± 6	33 ^b ± 3
Span	1,8 ^b ± 0,0	2,1 ^a ± 0,1
Temperatura de transição vítrea (°C)	49,6 ^a ± 0,3	49,0 ^a ± 1,2

*Médias seguidas do seu desvio padrão. Valores com letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa (Teste t, $p \leq 0,05$).

Quanto à cor, as MSD foram caracterizadas como um pó mais claro e de tonalidade amarela (maiores L* e h*), enquanto as MCC apresentaram tonalidade amarelo-alaranjada mais escura e cor mais saturada (menor h* e L*, e maior C*) (Tabela 3.2). Esse comportamento é resultante do teor de óleo adicionado, visto que nas MCC, que apresentavam maior teor de óleo de café torrado, a cor consequentemente seria mais saturada e escura.

Os dois tipos de microcápsulas apresentaram densidade aparente de 0,40 a 0,48 g/cm³ (Tabela 3.2), na faixa do descrito na literatura. Botrel et al. (2012), ao estudar a microencapsulação de óleo essencial de orégano por *spray drying* com goma arábica, amido modificado e maltodextrina, reportaram densidade aparente variando de 0,34 a 0,45 g/cm³. As MCC caracterizaram-se por uma maior densidade aparente ($p < 0,05$), que pode ser desejável, já que exige um volume de embalagem menor, reduzindo assim os custos de material de embalagem, e armazenamento.

A morfologia das microcápsulas pode ser avaliada observando-se a microscopia ótica das MCC úmidas, ou seja, antes de serem liofilizadas e microscopia eletrônica de varredura das MCC e MSD secas.

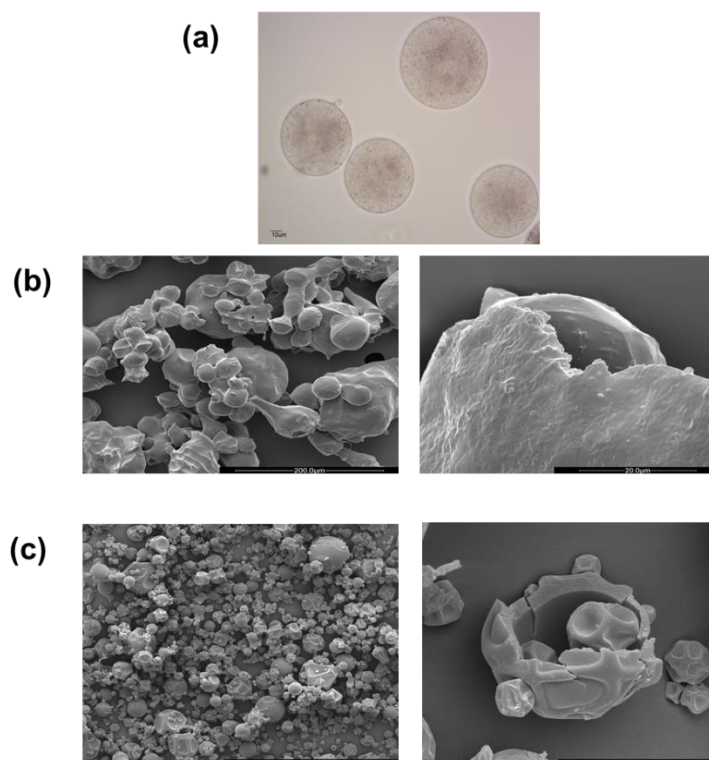
As MCC úmidas apresentaram um formato esférico (Figura 3.4a) e, multinucleares. Comunian et al. (2016) microencapsularam óleo de echium por

coacervação complexa com gelatina e goma arábica e observaram microcápsulas similares, com formato redondo e multinucleares.

Com relação à morfologia das microcápsulas secas (Figura 3.4b e c), algumas microcápsulas foram submetidas a ruptura mecânica para visualização do seu interior, podendo-se observar que os dois tipos de microcápsulas apresentaram uma parede contínua e ausência de rachaduras, o que é desejável para proteger o óleo contra a oxidação. Os dois tipos de microcápsulas apresentaram diversidade de tamanho, as MCC tinham formato irregular enquanto as MSD apresentaram formato esférico e rugosidade na superfície.

Kaushik et al. (2016) estudaram coacervados complexos de óleo de linhaça com proteína e goma de linhaça desidratados por dois métodos de secagem, e reportaram que as microcápsulas secas por liofilização apresentavam uma estrutura irregular com poros ou cavidades na superfície formadas devido à sublimação da água, enquanto as microcápsulas secas por *spray dryer* mostraram um formato esférico com rugosidade na superfície. Eratte et al. (2015) atribuíram a formação de rugosidade na superfície de microcápsulas secas por *spray dryer* ao encolhimento desigual das partículas durante o processo de secagem associado à rápida evaporação da água. Frascareli et al. (2012a) encontraram morfologia similar em microcápsulas de óleo de café produzidas por *spray drying* com goma arábica.

Figura 3.4 – Morfologia das microcápsulas de óleo de café torrado produzidas por coacervação complexa (MCC) e *spray drying* (MSD): microscopia ótica das MCC antes da liofilização (a) e microscopia eletrônica de varredura das microcápsulas secas MCC na forma íntegra (aumento de 600x) e rompida (5000x) (b) e MSD, íntegra (600x) e rompida (5000x) (c).



A literatura reporta que o tamanho médio das partículas pode variar conforme a técnica utilizada para a microencapsulação, o material de parede e as condições do processo. Para microcápsulas produzidas por *spray drying* são descritos tamanhos de partículas que variam desde 5 a 150 μm (Fávaro- Trindade et al., 2008; Gong et al., 2008; Nazzaro et al., 2012), e para as microcápsulas produzidas por coacervação complexa, de 1 a 500 μm (Fávaro-Trindade et al., 2008). Os dois tipos de microcápsulas de óleo de café produzidos estavam dentro dessa faixa geral de valores, e observou-se um menor tamanho de partícula para as MSD (33 μm), cerca de 4 vezes menor ao obtido para as MCC (125 μm) (Tabela 3.2).

Frascareli et al. (2012a) reportaram um diâmetro médio de 7,88 a 13,13 μm em microcápsulas de óleo de café produzidas por *spray drying* com goma arábica. Ifeduba e Akoh (2015) estudaram a microencapsulação de óleo de soja com goma arábica e gelatina por coacervação complexa e reportaram um diâmetro médio de 56,4 a 296,5 μm .

Em relação à distribuição do tamanho das partículas das microcápsulas (Figura 3.3b), as MCC apresentaram distribuição unimodal, enquanto as MSD apresentaram distribuição trimodal. Embora o tamanho médio fosse menor, algumas MSD apresentavam maior heterogeneidade, indicado pelo maior span ($p < 0,05$) (Tabela 3.2) e pelo gráfico de distribuição (Figura 3.3b). O tamanho diverso das partículas das microcápsulas favorece a compactação do sistema particulado, na qual pequenas partículas podem penetrar nos espaços entre as maiores, e na segregação de sistema, no qual partículas maiores permanecem no topo e permitem que as partículas menores passem e fiquem no fundo (Santana et al., 2013).

Os valores de span (Tabela 3.2) estão na faixa relatada na literatura para microcápsulas de óleos produzidas por *spray drying* empregando goma arábica, amido modificado e/ou maltodextrina como material de parede, variando de 0,88 a 2,59 (Botrel et al., 2012; Tonon et al., 2012).

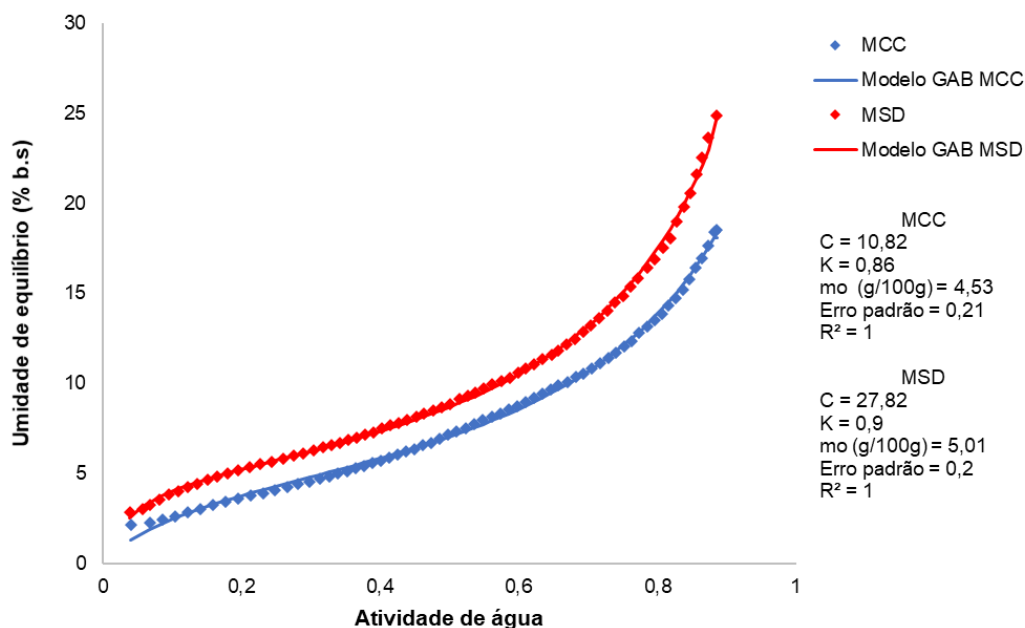
As microcápsulas apresentaram temperaturas de transição vítrea (T_g) similares (Tabela 3.2). A T_g das microcápsulas MCC e MSD, cujos valores de atividade de água foram de 0,21 e 0,26, respectivamente, encontra-se acima da temperatura ambiente (25°C), indicando que as microcápsulas estão no estado vítreo, ou seja, de maior estabilidade física e química. O comportamento é similar ao descrito por Silva et al. (2014), que ao microencapsular óleo de café verde por *spray drying* utilizando goma arábica, maltodextrina e amido modificado, encontraram T_g em torno de 50°C em a_w de 0,2. Em microcápsulas de óleo de café torrado produzidas com goma arábica com a_w de 0,226, Frascareli et al. (2012b) encontraram uma T_g de $56,71^\circ\text{C}$, sendo, portanto, superior a encontrada nesse estudo. No mesmo trabalho, Frascareli et al. (2012b) estudaram a T_g de microcápsulas de óleo de café torrado com goma arábica, isolado proteico de soro e maltodextrina e observaram que a T_g diminuiu com o aumento da atividade de água, confirmando o forte efeito plastificante da água e que as microcápsulas produzidas com goma arábica, mais higroscópicas, eram mais afetadas pela adsorção de água.

Os dados das isotermas de sorção foram bem ajustados ao modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB), com alto coeficiente de determinação ($R^2 > 0,99$) (Figura 3.5).

Segundo Lewicki (1997), as constantes do modelo GAB devem assumir valores que variam de $0,24 \leq K_{GAB} \leq 1$ e $5,67 \leq C_{GAB} \leq \infty$, para apresentar uma forma sigmoidal e assegurar uma boa estimativa do teor de umidade na monocamada calculada (m_0).

Os resultados obtidos para microcápsulas de óleo de café estão dentro desses intervalos (Figura 3.5).

Figura 3.5 – Isotermas médias* de sorção de microcápsulas de óleo de café MCC e MSD. *Média de duplicata.



Para os dois tipos de microcápsulas, as isotermas de sorção apresentaram forma sigmoidal, sendo classificadas como tipo II. Comportamento similar foi descrito para microcápsulas de óleo de café torrado produzido por *spray drying* empregando goma arábica, isolado proteico de soro e maltodextrina (Frascareli et al., 2012b). Para microcápsulas de óleo de café torrado por coacervação complexa, empregando gelatina/goma arábica e transglutaminase, Veiga et al. (2016) observaram isotermas do tipo III.

As MSD apresentaram maior adsorção de água, provavelmente devido ao material da parede (Figura 3.5), uma vez que o amido modificado utilizado contém algumas ramificações com grupos hidrofílicos que podem ter contribuído para o maior valor de adsorção de água. A goma arábica utilizada nas MCC também apresenta alto número de ramificações com grupos hidrofílicos; no entanto o uso em conjunto com a gelatina, pode ter afetado a interação com a água, já caracterizado pela menor umidade e solubilidade (Tabela 3.2).

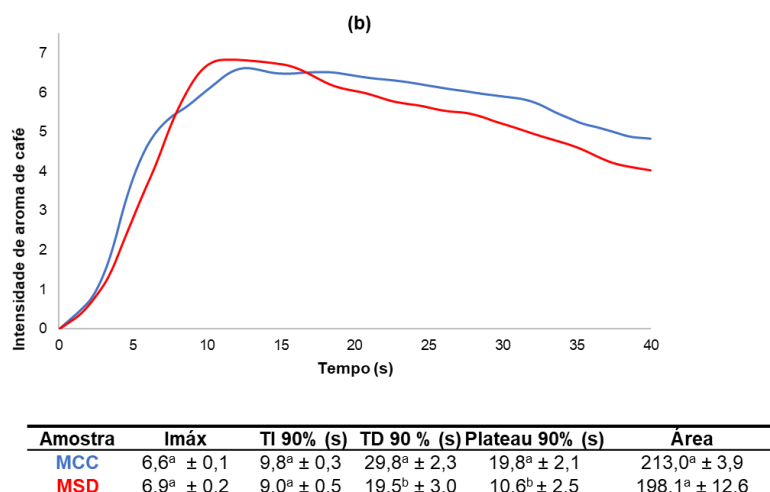
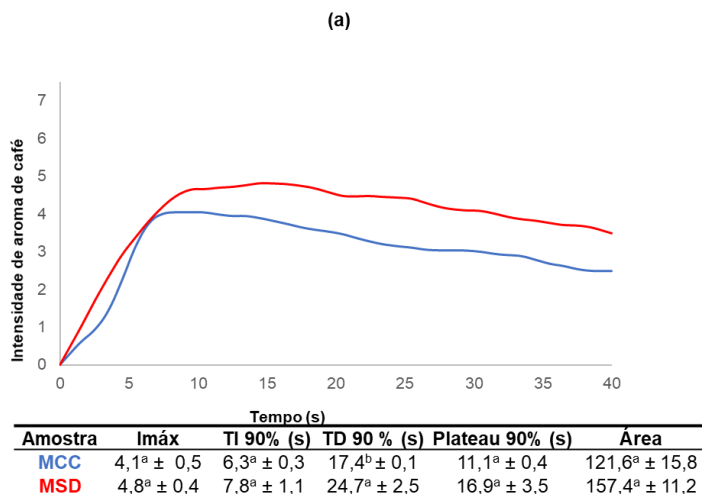
A umidade na monocamada (m_0), que indica a quantidade de água fortemente adsorvida a locais específicos na superfície dos alimentos, é um importante parâmetro no controle da estabilidade física e química dos alimentos, influenciando o aroma e sabor das microcápsulas (Kurozawa et al., 2009; Frascareli et al., 2012b). Os valores de m_0 para as microcápsulas de óleo de café torrado foram bastante próximos, de 4,53 g/100g para as MCC e 5,01 g/100g para as MSD a 25°C (Figura 3.5), mas reforçando novamente a maior afinidade das MSD pela água. Frascareli et al. (2012b) ao estudar microcápsulas de óleo de café torrado com goma arábica, isolado proteico de soro e maltodextrina encontraram valores de m_0 entre 5,1 a 5,8 g/100g, a 25°C. Veiga et al. (2016) reportaram m_0 de 2,85 g/100g para microcápsulas de óleo de café torrado por coacervação complexa, empregando gelatina/goma arábica e transglutaminase.

3.3.3 Avaliação Do Impacto Sensorial Da Aplicação Das Microcápsulas

Ao estudar o impacto sensorial da aplicação das microcápsulas na intensidade de aroma de café durante o preparo, verificou-se, de forma geral, um comportamento bastante similar entre as MSD e MCC, tanto na bebida de café solúvel quanto em água (Figura 3.6a e b). A percepção rápida do aroma durante o preparo, mostrada na Figura 3.6 pode ser atribuída a uma rápida liberação dos compostos voláteis do interior das microcápsulas no início do teste, reportada na literatura como efeito *burst* (Yu et al., 2012).

Posteriormente, a intensidade do aroma permaneceu constante por um período com redução lenta e gradual (Figura 3.6), perfil similar ao descrito por Yu et al. (2012) e Zanin et al. (2020) avaliando a saída de compostos voláteis no *head space* de café solúvel com o preparo. Destaca-se que, mesmo com o decréscimo da intensidade ao final do teste, em todos os casos ainda se relatava a presença do aroma de café após 40s de preparo (Figura 3.6a e b).

Figura 3.6 – Curvas médias* e parâmetros de tempo intensidade das microcápsulas de óleo de café torrado. (a) microcápsulas adicionadas em água (b) microcápsulas adicionadas em café solúvel.



*Média de 16 avaliadores e 2 sessões (32 respostas). Valores com letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa (Teste t, $p \leq 0,10$).

A rápida liberação de aroma no início do teste e sua manutenção por um período, é de grande importância para um produto destinado a ser rapidamente consumido após preparo como o café solúvel. Yu et al. (2012) destacam que essa liberação eficiente de aroma é um ponto crítico na aceitação do café solúvel pelo consumidor, uma vez que aproximaria o produto do efeito observado no preparo de um café torrado e moído.

Quando estudado o comportamento com a dissolução somente em água, não houve diferença na intensidade máxima de aroma de café percebida com o emprego dos dois tipos de microcápsulas (Imáx média de 4,5), nem no tempo para essa

percepção (TI 90% médio de 7s) ou duração do estímulo (Plateau 90% médio de 14s e área média de 140). Somente o parâmetro TD 90%, que corresponde ao tempo quando a intensidade é 90% de $I_{m\acute{a}x}$ na parte decrescente da curva apresentou maior valor com o emprego das MSD (24,7s), indicando maior potencial para manutenção da intensidade do aroma (Figura 3.6a). Uma hipótese é que esse comportamento poderia ser associado à maior facilidade de associação com água observada para esse tipo de micropartícula (maior umidade, umidade na monocamada e solubilidade) (Tabela 3.2, Figura 3.5), mesmo com a adição de um maior volume das MSD comparado as MCC.

Quando estudada adição na matriz de café solúvel, não houve diferença nos parâmetros $I_{m\acute{a}x}$, TI 90% e área, mais associados a intensidade de aroma de café, comparando o emprego dos dois tipos de microcápsulas (Figura 3.6b). A intensidade de aroma nas bebidas de café solúvel adicionadas das microcápsulas ($I_{m\acute{a}x}$ média de 6,8 e área média de 206) foi maior que a observada na dissolução em água (Figura 3.6), uma vez que a bebida de café solúvel foi preparada em concentração normal para consumo (2,4%), portanto já possuía aroma característico. Destaca-se, no entanto, mais de 60% do valor da intensidade máxima observado na bebida do solúvel, foi obtido somente com a dissolução das microcápsulas em água, mostrando o bom potencial de MSD e MCC para conferir aroma de café.

Quanto à manutenção da intensidade de aroma nas bebidas de café solúvel, observou-se maior permanência do estímulo com maior valor de TD 90% e Plateau 90% com adição das MCC (Figura 6b), demonstrando que o efeito da adição é dependente da matriz. Observou, no entanto, que a adição das microcápsulas teve maior efeito na intensidade de aroma do que no tempo de permanência do estímulo, porque os valores médios de TD 90% e do Plateau 90% (25s e 15s, respectivamente), foram semelhantes aos obtidos para a dissolução em água (Figura 3.6).

O aumento da intensidade de aroma com a adição de microcápsulas de óleo de café torrado ao café solúvel pode resultar em um produto diferenciado, e com maior potencial de aceitação, tendo em vista a importância do aroma para a percepção de qualidade numa bebida de café.

Com relação à preferência das bebidas, o café solúvel adicionado das MCC foi o mais preferido ($p=0,001$), sendo escolhido por 42 num total de 60 avaliadores. Como o critério empregado nos testes sensoriais foi adicionar a mesma quantidade de óleo, foi necessário empregar um volume maior das MSD, dessa forma havia uma maior

quantidade de material de parede na bebida que pode ter colaborado para sua menor preferência.

3.4 CONCLUSÃO

Foi possível obter microcápsulas de óleo de café torrado, com boa eficiência de encapsulação e estabilidade, empregando os processos por *spray drying* e coacervação complexa. As microcápsulas produzidas por *spray drying* (MSD) apresentaram baixo teor de óleo superficial e maior interação com água (maiores valores de aw, umidade, solubilidade e umidade na monocamada), bem como cor mais clara e amarelada e formato mais esférico que as microcápsulas produzidas por coacervação complexa (MCC). As MCC se destacaram pelo maior teor de óleo encapsulado e maior eficiência de encapsulação, e por apresentar partículas de formato irregular, com maior diâmetro e densidade aparente, e de cor mais saturada que as MSD. Padronizando o teor de óleo adicionado nas bebidas, os dois tipos de microcápsulas conferiram aroma de café, e uma percepção similar de intensidade de aroma durante o preparo, mas observou-se preferência pela bebida de café solúvel com MCC. As microcápsulas MSD e MCC apresentam características diferenciadas decorrentes do método de encapsulação utilizado, bem como do teor de óleo adicionado e dos materiais de parede, informações que devem ser consideradas no momento de se optar por algum dos métodos, mas ambas apresentaram bom potencial para aplicação em produtos.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

CAPÍTULO 4

**FORMULAÇÕES COSMECÊUTICAS PARA A ÁREA DOS OLHOS
COM ÓLEO DE CAFÉ TORRADO NA FORMA LIVRE E
MICROENCAPSULADO: DESENVOLVIMENTO E ESTUDO DA
ESTABILIDADE PRELIMINAR**

4 CAPÍTULO 4: FORMULAÇÕES COSMECÊUTICAS PARA A ÁREA DOS OLHOS COM ÓLEO DE CAFÉ TORRADO NA FORMA LIVRE E MICROENCAPSULADO: DESENVOLVIMENTO E ESTUDO DA ESTABILIDADE PRELIMINAR

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver formulações cosmecêuticas para a área dos olhos com óleo de café torrado, empregado na forma livre e microencapsulado por coacervação complexa. As formulações com óleo foram caracterizadas e comparadas com uma formulação base (FB). Estudou-se ainda a estabilidade preliminar, alternando-se períodos de 24 h a 5°C e 40°C durante 21 dias de armazenamento, e avaliando-se os seguintes parâmetros: pH, índice de peróxido (IP), atividade antioxidante (AA) e fator de proteção solar (FPS). Todas as formulações mostraram-se estáveis e com consistência firme e poucas alterações ocorreram ao longo do armazenamento; FB apresentou cor branca e odor neutro enquanto as formulações com óleo de café torrado na forma livre (FO) e na de microcápsulas (FMO) apresentaram cor e aroma associados à presença de café. Com relação ao pH, na caracterização inicial a formulação FMO apresentou o pH mais ácido (4,590); o pH diminuiu durante o armazenamento para todas as formulações e ao final FMO não diferiu de FB. Na caracterização inicial, FB apresentou o maior IP, o menor FPS (7,414) e não apresentou AA. As formulações com adição de óleo (FO e FMO) apresentaram AA (0,180 e 0,267 mg de Trolox g⁻¹) e alto FPS (13,849 e 15,289), respectivamente, e esses valores foram pouco afetados pelo armazenamento. Para FO e FMO não houve aumento de IP durante a avaliação de estabilidade, o que ocorreu para FB (0,161 mEq Kg⁻¹ após 21 dias). A atividade antioxidante observada em FO e FMO justifica a menor oxidação (menor IP) e conseqüente menor queda de pH comparativamente a observada na FB, mostrando o efeito da adição de óleo de café na estabilidade. Provavelmente a presença de compostos antioxidantes do óleo, que se refletiu na AA das formulações FO e FMO, também pode ser associada ao alto FPS nas formulações com adição de óleo. Foi possível obter formulações cosmecêuticas para a área dos olhos com óleo de café torrado (na forma livre ou microencapsulado) com estabilidade e características de interesse, indicando um bom potencial para uso desse ingrediente em produtos dermocosméticos.

Palavras-chave: microencapsulação, armazenamento, oxidação, proteção solar, atividade antioxidante, pH.

4.1 INTRODUÇÃO

Na última década, aumentou a preocupação dos consumidores com os possíveis riscos à saúde do uso de ingredientes sintéticos em produtos cosméticos (CARVALHO; ESTEVINHO; SANTOS, 2016). Esse fato ampliou o interesse de formuladores de cosméticos e cuidados pessoais por ingredientes bioativos obtidos

de fontes naturais (SECCHI et al., 2016) e pelo mercado de produtos cosmecêuticos, cosméticos com incorporação de compostos bioativos, que além das ações usuais, têm benefícios terapêuticos (KALOUTA et al., 2019). Os cosmecêuticos devem combinar as propriedades estéticas de um cosmético com a eficácia de um medicamento dermatológico (ESPINOSA-LEAL; GARCIA-LARA, 2019), podendo atuar na proteção da pele, clareamento, com ação antienvhecimento e antirrugas (MARZUKI; WAHAB; HAMID, 2019). Vários compostos bioativos naturais tem potencial para uso como ingredientes cosmecêuticos (CHARLES DORNI et al., 2017; TAOFIQ et al., 2016), tais como compostos fenólicos, vitaminas, terpenoides, esteroides e ácidos graxos poli-insaturados (CHARLES DORNI et al., 2017; TAOFIQ et al., 2019).

O setor de cosméticos e cuidados pessoais é competitivo e exigente e, para obter sucesso, os produtos devem se diferenciar (MARTINS et al., 2014). Outra preocupação é a manutenção da qualidade do produto, uma vez que muitos compostos biologicamente ativos são instáveis e sensíveis à luz, pH, temperatura e/ou oxigênio, podendo sofrer reações e ter sua eficácia reduzida, ou degradar o produto. Durante o desenvolvimento de uma formulação o estudo da estabilidade é de fundamental importância, por fornecer indicações sobre o comportamento do produto, em determinado intervalo de tempo nas condições ambientais a que possa ser submetido, desde a fabricação até o final da validade (BRASIL, 2004).

O uso da microencapsulação na indústria cosmética tem alto potencial, por gerar inovação e agregar valor aos produtos (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2001). A microencapsulação permite aumentar a estabilidade, proteger contra a degradação e controlar a liberação de princípios ativos, além de mascarar propriedades sensoriais indesejáveis desses componentes, como o odor, textura e aparência (CASANOVA; SANTOS, 2015). A microencapsulação por coacervação complexa, utilizada na área alimentícia e cosmética (BAKRY et al., 2016), consiste em uma separação líquido-líquido que ocorre por associação de dois ou mais polieletrólitos numa solução, com a precipitação de um coacervado (THIES, 2007). É um processo de custo relativamente baixo e com potencial para emprego industrial, não requerendo uso de altas temperaturas, solventes ou equipamentos (XIAO et al., 2014). Microcápsulas produzidas por coacervação complexa destacam-se pela liberação controlada do recheio após ruptura além da resistência ao calor (DORDEVIC et al., 2014; GOUIN, 2004).

O café é uma importante fonte de antioxidantes, assim os produtos derivados do café, como extrato do fruto, das folhas e o óleo são apontados como potenciais agentes anti-radicaais livres e protetores contra os efeitos da irradiação UV da luz solar, prevenindo o envelhecimento e reduzindo a incidência de câncer de pele (ABEL et al., 2007; CHIANG et al., 2011; FARRIS, 2007; SILVERBERG et al., 2012), o que vem despertado atenção para emprego em produtos cosméticos. O óleo de café também pode ser usado em alimentos e cosméticos, como alternativa à surfactantes sintéticos (DEOTALE et al., 2019) e seu uso também já foi patenteado como filtro solar (GROLLIER; PLESSIS, 1998).

O óleo de café verde é o mais utilizado na indústria de cosméticos (PACETTI; LUCCI; FREGA, 2015; WAGEMAKER et al., 2011), no entanto, o óleo de café torrado também tem potencial de aplicação pelas propriedades antioxidantes e nutracêuticas (CALLIGARIS et al., 2009). O óleo de café torrado é um coproduto da indústria e no Brasil é usualmente extraído por prensagem mecânica dos grãos de café torrado antes da extração do café solúvel (OLIVEIRA et al., 2005). Há um grande interesse no uso de óleo de café torrado para aumentar o aroma em bebidas solúveis de café, e como aromatizante em produtos diversos (FRASCARELI et al., 2012a). No entanto, devido a susceptibilidade ao oxigênio, podem ocorrer perda de aromas e dos compostos de interesse, sendo assim, a microencapsulação passa a ser uma estratégia para preservar o aroma e proteger os ativos de interesse (FRASCARELI et al., 2012a, 2012b; FREIBERGER et al., 2015; GETACHEW; CHUN, 2016).

Com relação ao uso de café ou derivados em cosméticos, Santos et al. (2017) desenvolveram uma formulação cosmeceutica para região dos olhos com extrato de café verde e Ribeiro et al. (2018) estudaram a incorporação de extratos de borra de café em hidrogéis para uso tópico. Quanto ao óleo, as pesquisas foram feitas com emprego de óleo de café verde (CARVALHO; SILVA; HUBINGER, 2014; CHIARI et al., 2014; MARTO et al., 2016; NOSARI et al., 2015; SAVIAN et al., 2011; SILVA; VIEIRA; HUBINGER, 2014; WAGEMAKER et al., 2016), e somente RIBEIRO et al. (2013) propuseram comparar o uso de óleo de café verde com o de óleo de café extraído da borra de café torrado. As poucas pesquisa na literatura com óleo de café microencapsulado visando produtos cosméticos, empregaram óleo de café verde e produção por spray drying (CARVALHO; SILVA.; HUBINGER, 2014; NOSARI et al., 2015; SILVA; VIEIRA; HUBINGER, 2014).

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi desenvolver formulações cosmecêuticas para a área dos olhos com óleo de café torrado. O óleo foi empregado na forma livre e microencapsulado por coacervação complexa; as formulações foram caracterizadas e comparadas com uma formulação base e avaliou-se a estabilidade preliminar.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 Materiais

O óleo, extraído de café arábica com grau de torra média por prensagem a frio, foi fornecido pela Companhia Iguaçu de Café Solúvel (Cornélio Procópio, Brasil); detalhes sobre composição e características do óleo estão no capítulo 2. As microcápsulas de óleo de café torrado foram produzidas por coacervação complexa e liofilizadas. As microcápsulas apresentavam teor de óleo de 42,8%, cor amarelo/alaranjada clara (luminosidade de 72,5 e tonalidade cromática de 79,4), tamanho de partícula de 125 μm , boa solubilidade (58%) e molhabilidade (1100 s). Mais detalhes sobre o processo de fabricação e características da microcápsula estão no capítulo 3. O óleo e as microcápsulas foram mantidos em freezer doméstico a -22°C até uso.

Para o desenvolvimento da formulação cosmecêutica, além do óleo e das microcápsulas, foram empregados glicerina bidestilada (Galena, São Paulo, Brasil), álcool cetosteárico 30/70 (álcool cetílico/álcool esteárico) (Infinity Pharma, São Paulo, Brasil), álcool cetosteárico etoxilado 20EO (All Chemistry do Brasil, São Paulo, Brasil), monoestearato de glicerila (Arte Cheiro, Paraná, Brasil), manteiga de karité (Galena, São Paulo, Brasil), triacilgliceróis de ácido cáprico/caprílico (Galena, São Paulo, Brasil) e conservante Phenogard MP (2-metil-4-isotiazolin-3-ona e 2-fenoxietanol) (Via Farma, São Paulo, Brasil).

4.2.2 Reagentes, Padrões E Equipamentos

Foram empregados os seguintes reagentes e materiais de grau analítico: etanol 99% (Dinâmica, Brasil), ácido clorídrico (Quimex, Brasil), ABTS (ácido 2,2'-azinobis-3-etilbenzotiazolína-6-sulfônico) (Sigma-Aldrich, EUA), Trolox (ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromano-2-carboxílico) (Sigma-Aldrich, EUA), persulfato de potássio (Anidrol, Brasil), acetato de etila (Sigma-Aldrich, EUA), iso-octano (Sigma-Aldrich, EUA), isopropanol (Merck, Alemanha), clorofórmio (Anidrol, Brasil), metanol (Anidrol, Brasil), ferro reduzido (Synth, Brasil), peróxido de hidrogênio (Synth, Brasil), cloreto de ferro tetra hidratado (Sigma-Aldrich, EUA), tiocianato de amônio (Synth, Brasil). A água empregada para preparo de soluções foi obtida por sistema de purificação e filtração Elga Purelab Option-Q (Veolia Water Technologies, Saint-Maurice, França). Foram empregadas membranas de nylon de 0,45 µm para filtração de amostras (Whatmann, Reino Unido).

Empregou-se os seguintes equipamentos: centrífuga 5804 R (Eppendorf, Alemanha), pHmetro digital FiveEasy F20 (Mettler Toledo, Suíça), espectrofotômetro UV-Vis Cary 100 (Agilent, EUA), agitador vórtex MX-S (Phox, Brasil) e incubadora refrigerada tipo B.O.D - 200/300 (Solab, Brasil).

4.2.3 Preparo das Formulações Cosmecêuticas

As formulações cosmecêuticas foram preparadas como emulsões simples do tipo O/A baseado no descrito por Santos et al. (2017). Foram estudadas uma formulação base (FB) sem ativos (controle negativo), uma formulação com óleo de café torrado (FO) e uma formulação com adição de microcápsulas de óleo de café torrado produzidas por coacervação complexa (FMO).

Em testes preliminares, foi definida a porcentagem de óleo e microcápsulas a serem adicionadas à FB (dados não mostrados). Optou-se por adicionar 3,0% (p/p) de microcápsulas, uma vez que elas apresentavam, pela determinação de óleo total, 43% de óleo de café torrado (Capítulo 3), definiu-se o teor de óleo a ser adicionado à FO para que contivesse o mesmo teor de óleo de café de FMO (Tabela 4.1).

No geral, as formulações foram preparadas empregando uma fase aquosa (fase 1) contendo água destilada como veículo e glicerina como emoliente/hidratante,

uma fase oleosa (fase 2) contendo álcool cetosteárico como espessante, álcool cetosteárico etoxilado e monoestearato de glicerila como emulsificantes, manteiga de karité e triacilgliceróis do ácido cáprico e caprílico como emolientes, e uma fase 3, composta pelo conservante (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 – Composição das formulações cosmeceúticas.

Fase	Composição (%; p/p)	FB	FMO	FO
1	Água destilada	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100
	Glicerina	3,00	3,00	3,00
2	Álcool cetosteárico	6,00	6,00	6,00
	Álcool cetosteárico etoxilado	3,00	3,00	3,00
	Monoestearato de glicerila	2,00	2,00	2,00
	Manteiga de karité	2,00	2,00	2,00
	Triacilgliceróis de ác. cáprico/ caprílico	3,00	3,00	3,00
	Óleo de café torrado	-	-	1,29
3	Conservante	0,40	0,40	0,40
4	Microcápsulas	-	3,00	-
	Água destilada	-	15,00	-

FB: formulação base sem ativos (controle negativo); FMO: formulação com óleo de café microencapsulado; FO: formulação com óleo de café; Qsp: quantidade suficiente para.

Para o preparo da FB, a fase aquosa (fase 1) e oleosa (fase 2) foram aquecidas separadamente em chapa aquecedora a 75 ± 2 °C. A fase oleosa foi lentamente dispersada sobre a fase aquosa, na sequência adicionou-se o conservante (fase 3) e agitou-se com bastão até atingir 40 °C.

Para FO, o óleo de café foi pesado e aquecido junto com a fase oleosa (fase 2) e o preparo seguiu conforme descrito para o FB.

Para o preparo de FMO, foi utilizada uma fase adicional contendo as microcápsulas de óleo de café dispersas em água destilada a 50 °C (fase 4). Essa temperatura foi definida em testes preliminares (dados não mostrados) como adequada para dispersar as microcápsulas sem dissolução do material de parede (preservando o óleo no interior das microcápsulas). O procedimento foi feito conforme descrito para FB (aquecimento das fases 1 e 2, dispersão da fase 2 na fase 1), e após adição da fase 3, agitou-se a mistura com bastão até atingir 50 °C, então adicionou-se a dispersão com microcápsulas (fase 4) e agitou-se até 40°C.

Após testes preliminares das condições para produção e definição dos teores de óleo de café e microcápsulas, as formulações foram avaliadas quanto à pré-estabilidade por centrifugação (item 4.2.4). Como os produtos se mostraram estáveis, as formulações foram consideradas adequadas e caracterizadas.

4.2.4 Caracterização das Formulações

As formulações foram avaliadas quanto às características de pré-estabilidade (centrifugação), sensoriais (aspecto, cor e odor) e empregando ensaios físico-químicos (pH e índice de peróxidos) e de eficácia (atividade antioxidante e fator de proteção solar). Todas as análises foram realizadas em triplicata. Os dados foram analisados por ANOVA, considerando a formulação como causa de variação, e teste de Tukey a 5% de significância utilizando o software Statistica 7.1 (STATSOFT, 2006).

Para análise de pré-estabilidade, as amostras foram submetidas ao teste da centrifugação, onde 5,0 g de cada formulação foi acondicionada em tubo falcon graduado e centrifugada (3200 rpm, 30 min, $25 \pm 2^\circ\text{C}$). Em seguida, foi feita a avaliação visual (conforme descrito na sequência) para detectar modificações ou instabilidades.

Na avaliação sensorial foram observadas as características de aspecto, cor e odor das formulações (BRASIL, 2007). As amostras foram acondicionadas em vidro relógio e colocadas em fundo branco, sendo verificadas características de cor, separação de fase, formação de sedimento compacto/precipitação e turvação. A análise foi realizada por três avaliadores para obter uma opinião média/ consenso.

Para análise de pH, dissolveu-se 1,0 g (p/v) de formulação em 9,0 mL de água destilada (BRASIL, 2007) e a medida foi feita à temperatura ambiente.

A avaliação do índice de peróxidos (IP) foi empregada como um indicativo de oxidação. A extração foi realizada conforme proposto por Partanen et al. (2008) com algumas modificações. Uma alíquota de cada formulação (0,5 g (p/v)) foi misturada com 3,0 mL de água destilada (60°C) e agitada durante 5 min em vórtex. Uma alíquota (400 μL) foi retirada e agitada durante 10 s com 1,5 mL de iso-octano/ isopropanol (2:1) para extração dos componentes lipossolúveis. Em seguida, as fases foram separadas por centrifugação a 2400 rpm por 5 min a 25°C . Uma alíquota de 400 μL do óleo extraído da formulação foi adicionada a 9,6 mL de uma solução de

clorofórmio/metanol (7:3 v/v). A determinação do IP foi realizada espectrofotometricamente de acordo com o método padrão IDF (2005). Para a formação de cor, foram adicionados 50 µL de soluções de cloreto de ferro (II) e 50 µL de tiocianato de amônia. As amostras foram agitadas, mantidas em repouso no escuro por 5 min e medida a absorvância a 500 nm. O IP foi obtido empregando curva analítica com 9 pontos em triplicata, na faixa de 1 a 20 µg de Fe⁺³ (SHANTHA; DECKER, 1994) e expresso como mEq Kg⁻¹ de formulação.

A atividade antioxidante (AA), estimada pela atividade doadora de íons hidrogênio ao radical ABTS•+, foi avaliada conforme descrito por Vignoli; Bassoli; Benassi (2011), adaptando-se a etapa de extração. Uma solução foi produzida em meio aquoso reagindo 7 mM de solução estoque ABTS com 2,45 mM de persulfato de potássio. A mistura foi armazenada em frasco escuro em temperatura ambiente por 12 h. A solução de ABTS•+ foi diluída com etanol até atingir absorvância de 0,700 a 730 nm. Os extratos foram preparados a partir de 2,5 g de cada formulação adicionados de 3 mL de água destilada a 60°C e agitados em vórtex durante 5 min. Em seguida adicionou-se 3 mL de acetato de etila e as fases foram separadas por centrifugação a 5000 rpm por 5 min a 25°C. 10 µL da fase oleosa do extrato foi adicionada a 4 mL da solução de ABTS•+ e após 6 min de reação foi realizada leitura a 730 nm. Curva analítica com 8 pontos em triplicata, na faixa de 0,12 a 8 mmol de Trolox L⁻¹, foi empregada. Os resultados foram expressos como capacidade antioxidante equivalente ao Trolox (TEAC) em mg de Trolox g⁻¹ de formulação.

Para avaliação do fator de proteção solar (FPS), os extratos foram preparados pesando 1,0 g (p/v) de cada formulação e adicionando 9 mL de etanol e agitando em vórtex durante 3 min. Após 10 min em banho ultrassônico, realizou-se a filtração e posterior diluição dos extratos (3 mL do extrato com 3 mL de etanol). Os espectros foram obtidos no intervalo de 290 a 320 nm (leitura a cada 5nm), utilizando cubeta de quartzo de 1 cm e etanol como branco. A absorvância foi multiplicada pelo efeito eritemogênico da radiação em cada respectivo comprimento de onda e o FPS foi calculado considerando um fator de correção baseado em protetores solares de FPS conhecidos, conforme descrito por Wagemaker et al. (2011).

4.2.5 ESTUDO DA ESTABILIDADE PRELIMINAR DAS FORMULAÇÕES

As amostras foram submetidas ao teste de estabilidade preliminar em incubadora refrigerada tipo BOD por 21 dias, alternando-se períodos de 24 h de refrigeração ($5 \pm 2^\circ\text{C}$) e 24 h de aquecimento ($40 \pm 2^\circ\text{C}$) respectivamente (BRASIL, 2004). O tempo 0 correspondia ao dia que as formulações foram desenvolvidas, sem passar pelos ciclos de refrigeração e aquecimento. As amostras foram acondicionadas em potes plásticos de creme de fundo falso com capacidade de 15 g com tampa de rosca e batoque (RN Embalagens, São Paulo), sem completar o volume total da embalagem, deixando um espaço vazio de aproximadamente um terço da capacidade do frasco para possíveis trocas gasosas. Foram mantidos em armazenamento vários frascos de amostra, sendo retirado a cada tempo de análise um frasco de cada amostra; mais detalhes da correspondência de cada tempo com os ciclos podem ser observados na Tabela 4.1S (Material Suplementar). A cada 3 dias foram realizadas as análises das características sensoriais (cor, odor, consistência), pH, índice de peróxido e FPS descritas acima. A análise de atividade antioxidante foi realizada nos tempos 0, 15 e 21 dias. As análises foram feitas em triplicata (pH, atividade antioxidante e fator de proteção solar) e duplicata (índice de peróxido) e os resultados foram submetidos ao teste ANOVA e Tukey ($p \leq 0,05$), utilizando o software livre Rstudio versão 3.6.1 (Rstudio, 2019). Considerou-se como tratamentos, as amostras (parcela principal) e o tempo de armazenamento (subparcela) em um esquema de parcelas subdivididas com delineamento inteiramente casualizado.

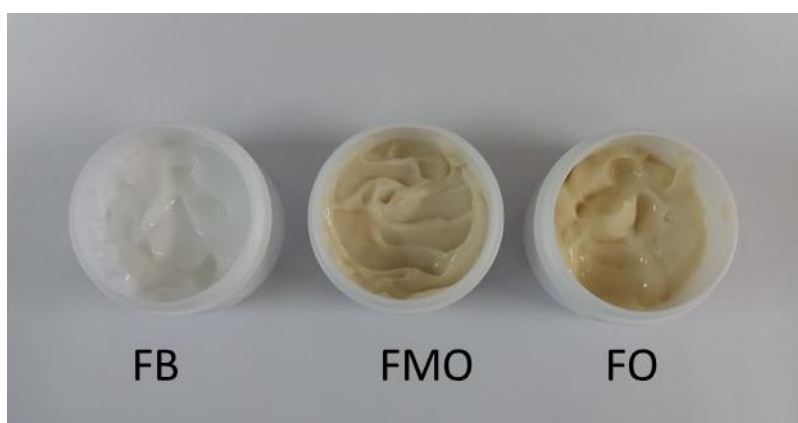
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Caracterização Das Formulações

Com relação ao aspecto morfológico, as formulações não apresentaram separação de fases e nem modificações visíveis, após centrifugação por 30 min à temperatura ambiente, mantendo-se inclusive estáveis durante 24 h, o que demonstrou adequado comportamento no teste de pré-estabilidade.

Nos ensaios organolépticos foram verificadas as características de aspecto, cor e odor (Tabela 4.2S, Material Suplementar). As formulações apresentavam uma consistência firme, sem observação de diferenças entre si. FB foi descrita como apresentando cor branca, enquanto as formulações acrescidas de óleo de café torrado (FO e FMO) apresentaram cor característica de café com leite, sendo mais opaca para FMO e mais brilhante e escura para FO (Figura 4.1). Quanto ao odor, a formulação FB apresentava um odor descrito como neutro, enquanto as formulações com óleo de café apresentaram um aroma característico de café torrado, sendo mais intenso na formulação FO.

Figura 4.1 – Imagens das formulações cosmecêuticas desenvolvidas: formulação base (FB), formulação com microcápsulas de óleo de café (FMO) e formulação com óleo de café (FO).



A variação de pH de uma formulação pode modificar as características físico-químicas do ativo veiculado, influenciando atributos como a sua estabilidade e compatibilidade, comprometendo a segurança, qualidade e a eficácia da formulação (SANTOS et al., 2017), sendo dessa forma uma característica importante a ser avaliada ao desenvolver um novo produto. O pH da pele é ácido (4,6 a 5,8), o que contribui para a proteção superficial contra microrganismos (LEONARDI; GASPAR; CAMPOS, 2002). A taxa de absorção dérmica de formulações tópicas, como loções e cremes, geralmente são influenciados pelo pH do produto (TAOFIQ et al., 2019) e vários fatores, seja eles endógenos (idade, local anatomico, predisposição genética, umidade da pele e outros) e exógenos (cosméticos, detergentes, antibacterianos tópicos e outros), afetam o pH da pele (ALI; YOSIPOVITCH, 2013).

As formulações cosmecêuticas apresentaram um pH variando de 4,590 a 5,123 (Tabela 4.2), na faixa descrita para pH cutâneo, e segura para o uso. A adição de óleo não afetou o pH (não houve diferença entre FB e FO, $p > 0,05$), mas a formulação FMO (com óleo de café microencapsulado) apresentou um pH mais ácido do que as demais. Isso pode ser decorrente das características próprias da micropartícula de óleo de café, que no processo de fabricação pela técnica de coacervação complexa tem o pH ajustado para 4,0 para obtenção de interação entre os materiais de parede (goma arábica e gelatina) e formação da cápsula (Capítulo 3). Deve-se considerar que, dentro da faixa obtida, a acidez pode ser uma característica interessante para a pele, uma vez que melhora a renovação celular.

Tabela 4.2 – Caracterização inicial das formulações cosmecêuticas quanto ao pH, índice de peróxidos (IP, mEq Kg⁻¹), atividade antioxidante (ABTS, mg de Trolox g⁻¹) e fator de proteção solar (FPS).

Parâmetros	Formulações		
	FB	FMO	FO
pH*	5,123 ^a ± 0,047	4,590 ^b ± 0,053	5,040 ^a ± 0,020
IP**	0,155 ^a ± 0,002	0,146 ^b ± 0,001	0,136 ^c ± 0,001
ABTS*	Nd	0,180 ^b ± 0,007	0,267 ^a ± 0,019
FPS*	7,414 ^c ± 0,017	13,849 ^b ± 0,080	15,289 ^a ± 0,024

FB: formulação base; FMO: formulação com óleo de café microencapsulado; FO: formulação com óleo de café; nd= não detectado.

Triplicata* ou duplicata** analítica; Médias seguidas de letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre formulações (Tukey, $p \leq 0,05$).

Em comparação com outros trabalhos, Santos et al. (2017) encontraram valores de pH entre 4,87 a 5,67 para formulações para a área dos olhos com 0,5 e 1,0% (p/p) de extrato de café verde. Ribeiro et al. (2018) encontraram valores de pH de 5,73 para formulação com 2,0% (p/p) de extratos de borra de café, menor que o da formulação controle (6,8). Redução no pH para a faixa de interesse foi também reportada por Ribeiro et al. (2013), que relataram que a incorporação de 10% (p/p) de óleo de borra de café torrado alterou o pH do creme base de 6,37 para 4,89, enquanto o creme com 10% (p/p) de óleo de café verde apresentou um pH de 6,63, o que foi justificado pela diferença no perfil lipídico dos óleos utilizados.

A tendência à oxidação de um novo produto deve ser avaliada, uma vez que se trata de um fator determinante para sua qualidade e eficácia. As formulações

apresentaram valores bastante baixos de índice de peróxido entre 0,136 e 0,155 mEq Kg⁻¹ (Tabela 4.2), sendo o menor valor observado para FO. A formulação base, que teve o maior valor, continha ingredientes lipídicos susceptíveis de oxidação como manteiga de karité e triacilgliceróis de ác. cáprico/caprílico, que podem ter contribuído para detecção de algum peróxido, mesmo que em quantidades muito baixas. FO e FMO continham a mesma composição lipídica da base acrescida do óleo de café torrado, e valores menores de IP mostram que a adição de óleo na forma livre ou microencapsulada não contribuiu com aumento de peróxidos.

Não foram encontrados na literatura trabalhos com óleo de café aplicados a cosméticos que tenham avaliado o índice de peróxido e não há especificação de níveis máximos desses compostos para cosméticos. Como referência, para óleos prensados a frio o máximo permitido é 15 mEq Kg⁻¹ (BRASIL, 2005) e o óleo de café torrado apresentou anteriormente um IP de 3,21 mEq Kg⁻¹ (Capítulo 2), o que indica que as formulações apresentaram um valor baixo de IP.

A capacidade antioxidante é um parâmetro muito importante para ser avaliado em um produto cosmético, especialmente para a área dos olhos, onde se busca o retardamento do envelhecimento, além disso o uso de extratos de plantas ricas em antioxidantes em uma formulação cosmeceútica, além dos tradicionais benefícios à saúde, como antienvelhecimento, anti-inflamatório e atividade antimicrobiana, pode funcionar como conservante impedindo a oxidação dos outros ingredientes oleosos presentes nos produtos (ESPINOSA-LEAL; GARCIA-LARA, 2019).

Assim, uma visão mais abrangente da questão de oxidação pode ser feita avaliando, em paralelo ao IP, os valores de atividade antioxidante, estimada pela capacidade de sequestro de radicais livres para os produtos (Tabela 4.2). A FB não mostrou atividade antioxidante, que foi observada nas outras duas formulações (FO e FMO), podendo, portanto, ser associada a adição do óleo. O óleo de café torrado tem reconhecida atividade antioxidante (12,5 mg Trolox mL⁻¹) relacionada a presença de compostos bioativos (como diterpenos, tocoferóis e ácidos clorogênicos) conforme reportado no Capítulo 2. Interessante observar que FO, que apresentou menor IP, mostrou maior AA (0,267 mg de Trolox g⁻¹) ($p > 0,05$) que a FMO (0,180 mg de Trolox g⁻¹) provavelmente em função de que os bioativos estavam mais protegidos na microcápsula (que ainda se mantinha íntegra) e, portanto, menos disponíveis para atuar na formulação.

Na única pesquisa observada em que se avaliou a atividade antioxidante em formulações com derivados de café, Santos et al. (2017) reportaram valores de atividade antioxidante de 5 a 34 mg de trolox g⁻¹ em formulações para a área dos olhos com diferentes proporções de extrato de café verde.

A radiação UV pode causar vários problemas de pele, como queimaduras, eritema, fotoenvelhecimento, estresse oxidativo e o desenvolvimento de câncer (ESPINOSA-LEAL; GARCIA-LARA, 2019), dessa forma a determinação do fator de proteção solar (FPS) de um produto cosmético é de extrema importância.

Nas formulações desenvolvidas o FPS também seguiu a tendência da atividade antioxidante, ou seja, foi maior na FO, seguida de FMO e FB (Tabela 4.2). A FB, mesmo sem ativo de café, apresentou um valor de FPS de 7,414, efeito atribuído aos outros ingredientes utilizados. Mas, é importante destacar que a adição de óleo de café torrado (na forma livre ou microencapsulado) praticamente duplicou o FPS (Tabela 4.2).

Chiari et al. (2014) relataram que o emprego de óleo de café verde aumentou em 20% o FPS de um filtro solar sintético (com FPS em torno de 15), pelo efeito sinérgico dos ingredientes da fórmula com os compostos fenólicos do óleo de café verde. Para óleo de café verde foram descritos valores de FPS de 1,50 a 2,78 (CARVALHO; SILVA; HUBINGER, 2014; SAVIAN et al., 2011; SILVA; VIEIRA; HUBINGER, 2014; WAGEMAKER et al., 2016) e valores similares (de 1,5 a 2,5) foram reportados para microcápsulas de óleo de café verde (CARVALHO; SILVA; HUBINGER, 2014; SILVA; VIEIRA; HUBINGER, 2014). Óleo de café torrado apresenta maior valor de FPS (9,7) (capítulo 2), justificando assim o efeito bastante significativo observado mesmo considerando a baixa quantidade de óleo adicionada as formulações FO e FMO (Tabela 4.2).

4.3.2 Estabilidade Preliminar Das Formulações

Durante o armazenamento avaliou-se, em conjunto com os parâmetros físico-químicos, as características sensoriais (cor, odor e consistência), descrição detalhada das observações está na Tabela 4.2S (Material Suplementar). Em relação ao odor, após uma redução no início do armazenamento (3 dias) foi mantido por um período. Após o tempo 12 o odor de café se tornou menos intenso em FO e FMO e com maior

liberação somente ao espalhar o creme, e houve aumento na percepção de odor de manteiga de Karité na FB, a partir do tempo 18. Não se observou mudança na tonalidade das formulações, mas constatou-se que as formulações estavam mais opacas nas avaliações após um ciclo com maior permanência de dias a 40°C (6,12 e 18 dias) retornando o brilho nos demais ciclos (onde havia maior permanência a 5°C: 9, 15 e 21 dias). Todas as formulações mantiveram consistência adequada, inclusive com aumento de firmeza ao longo do tempo de armazenamento.

O pH das formulações diminuiu durante o tempo de armazenamento, mas observou-se interação significativa ($p < 0,001$) entre amostras (parcelas) e tempo (subparcela) indicando que efeito do armazenamento foi diferenciada para cada amostra (Figura 4.2a e Tabela 4.3S, Material Suplementar). A FMO foi a que apresentou o pH mais ácido durante o armazenamento (provavelmente pela característica ácida das microcápsulas já mencionada anteriormente), no entanto, ao final da avaliação (21 dias), não diferiu da FB, amostra para a qual as alterações de pH foram mais expressivas. Logo nos primeiros dias de armazenamento a FO passou a apresentar maior pH em relação as demais formulações, finalizando com pH (4,73) ainda dentro da faixa do pH cutâneo (4,6 a 5,8), o que não ocorreu para FB e FMO.

Frange e Garcia (2009) ao desenvolver emulsões de óleo de oliva/água relataram que as emulsões armazenadas em estufas (50°C) e em freezer (-5°C) durante períodos de 15, 60 e 90 dias apresentaram diminuição do pH, indicando instabilidade. Savian et al. (2011) ao estudar a estabilidade de emulsão não-iônica O/A com 3,0% (p/p) de óleo de café verde verificaram redução do pH inicial após 30 dias de armazenamento a 20°C e 40°C, sendo mais pronunciada na maior temperatura; o pH caiu de 6,19 para 5,27 ao final de 90 dias de armazenamento. A diminuição do pH durante o armazenamento pode estar relacionada com a oxidação da fase oleosa com formação de cadeias oxidadas e hidrólise de triacilgliceróis com formação de ácidos graxos livres aumentando a acidez (MASMOUDI et al., 2005)

Para o parâmetro índice de peróxido, também houve um efeito diferenciado do armazenamento dependendo da formulação, com interação significativa ($p < 0,001$) entre amostra e tempo (Figura 4.2b e Tabela 4.3S). A maior variação foi observada para FB, com aumento do IP durante o armazenamento. FMO e FO tiveram comportamento semelhante durante o armazenamento e, após 21 dias apresentavam IP que não diferiu do observado no produto recém-preparado (tempo 0). Isso pode ser

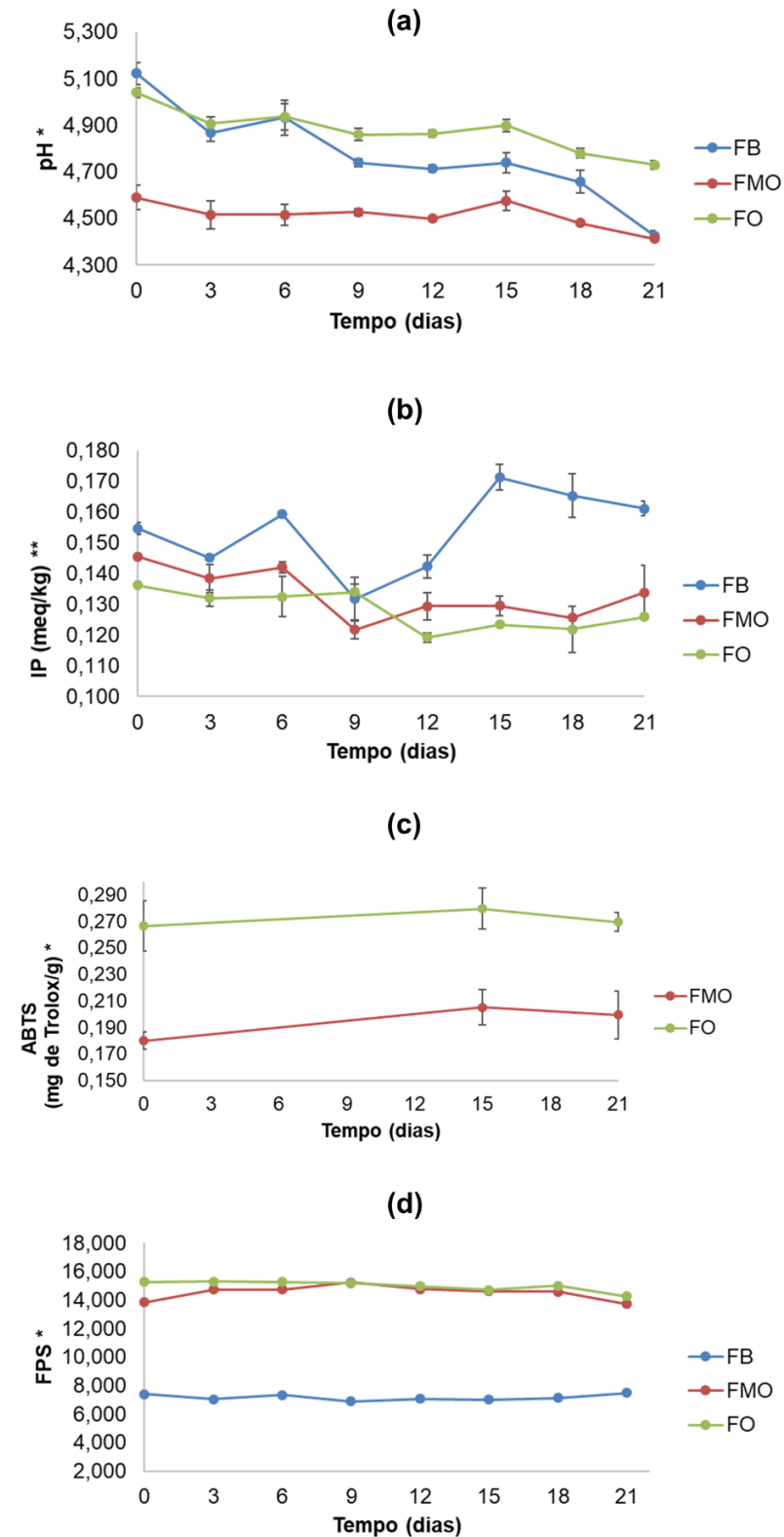
decorrente da presença dos compostos antioxidantes do óleo de café na FMO e FO, que proporcionaram uma maior estabilidade oxidativa para o creme.

A atividade antioxidante não foi observada na FB, e apresentou comportamento similar nas formulações FO e FMO (não ocorreu interação significativa entre amostras e tempo) permanecendo constante durante armazenamento ($p > 0,05$) (Figura 4.2c e Tabela 4.3S). A atividade antioxidante foi significativamente maior na FO comparativamente a FMO durante todo o tempo de armazenamento, provavelmente devido a maior disponibilidade dos compostos bioativos presentes no óleo de café, conforme já mencionado anteriormente.

A atividade antioxidante observada nas duas formulações com a adição de óleo de café, justifica a menor oxidação (menor IP) e conseqüente menor queda de pH comparativamente a observada na formulação base (Figura 4.2c e Tabela 4.3S).

Para FPS ocorreu interação significativa ($p < 0,001$), indicando que o efeito do armazenamento foi diferenciado para cada formulação (Figura 4.2d e Tabela 4.3S); não houve alteração após 21 dias no FPS da FB e observou-se pequena redução para FMO e FO. De uma forma geral, todos os parâmetros avaliados estão interligados e apresentam resultados interdependentes entre si. Assim, provavelmente a presença de compostos antioxidantes do óleo de café, que se refletiu na AA das formulações FO e FMO, também pode ser associada ao alto FPS nas formulações com adição de óleo.

Figura 4.2 – Valores de pH (a), índice de peróxido (IP)(b), atividade antioxidante (ABTS) (c) e de fator de proteção solar (FPS) (d) das formulações cosmecêuticas durante a avaliação da estabilidade preliminar pelo período de 21 dias.



Média de triplicatas* e duplicatas**; barras de erro: desvio padrão.

Sumarizando, pela comparação com a formulação base, verifica-se que a adição de óleo de café torrado, independentemente da forma (livre ou microencapsulado), contribuiu na estabilidade e agregou características positivas (AA e aumento do FPS) ao produto.

A formulação com emprego do óleo na forma livre (FO) se destacou pelo pH similar ao da FB, e maior valor de atividade antioxidante e fator de proteção solar. A adição do óleo na forma de microcápsulas produzidas por coacervação complexa (FMO) mostrou contribuição similar, mas em menor intensidade, o que demonstra que o óleo de café torrado estava protegido no interior da microcápsula o que permitiria preservar melhor seus componentes bioativos. Dessa forma, além da vantagem do emprego de um ingrediente seco e de mais fácil armazenamento e manipulação industrial, o uso das microcápsulas permitiria uma liberação mais lenta do óleo durante o armazenamento da formulação e na aplicação do produto na pele.

4.4 CONCLUSÃO

Foi possível obter formulações cosmecêuticas para a área dos olhos com óleo de café torrado (na forma livre ou microencapsulado) com boa estabilidade e características de interesse.

As formulações apresentaram consistência firme, cor e aroma associados à presença de café. A adição de óleo de café torrado reduziu a tendência à oxidação, proporcionou atividade antioxidante e aumentou o fator de proteção solar. O emprego do óleo na forma livre mostrou, comparativamente, um impacto maior na AA e FPS da formulação que o do microencapsulado, que estava protegido e disponível para uma liberação mais lenta no produto.

O óleo de café torrado apresenta um bom potencial para uso como ingrediente em produtos dermocosméticos.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- ABEL, E. L.; HENDRIX, S. O.; MCNEELEY, S. G.; JOHNSON, K. C.; ROSENBERG, C. A.; MOSSAVAR-RAHMANI, Y.; VITOLINS, M.; KRUGER, M. Daily coffee consumption and prevalence of nonmelanoma skin cancer in Caucasian women. **European Journal of Cancer Prevention**, v. 16, n. 5, p. 446–452, 2007.
- ALI, S. M.; YOSIPOVITCH, G. Skin pH: From basic science to basic skin care. **Acta Dermato-Venereologica**, v. 93, n. 3, p. 261–267, 2013.
- BAKRY, A. M.; ABBAS, S.; ALI, B.; MAJEED, H.; ABOUELWAFI, M. Y.; MOUSA, A.; LIANG, L. Microencapsulation of oils: a comprehensive review of benefits, techniques, and applications. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, n. 1, p. 143–182, 2016.
- BAREL, A.; PAYE, M.; MAIBACH, H. **Handbook of cosmetic science and technology**. New York: Marcel Dekke, 2001.
- BRASIL. 2005. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, n. 184, Seção 429 1. p.372.
- BRASIL, Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Guia de estabilidade de produtos cosméticos**. 1ª ed. Brasília, 2004.
- BRASIL, Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Guia de controle de qualidade de produtos cosméticos - uma abordagem sobre os ensaios físicos e químicos**. 2ª ed. Brasília, 2007.
- CALLIGARIS, S.; MUNARI, M.; ARRIGHETTI, G.; BARBA, L. Insights into the physicochemical properties of coffee oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 111, n. 12, p. 1270–1277, 2009.
- CARVALHO, A. G. S.; SILVA, V. M.; HUBINGER, M. D. Microencapsulation by spray drying of emulsified green coffee oil with two-layered membranes. **Food Research International**, v. 61, p. 236–245, 2014.
- CARVALHO, I. T.; ESTEVINHO, B. N.; SANTOS, L. Application of microencapsulated essential oils in cosmetic and personal healthcare products – a review. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 38, p. 109–119, 2016.
- CASANOVA, F.; SANTOS, L. Encapsulation of cosmetic active ingredients for topical application—a review. **Journal of Microencapsulation**, v. 33, n. 1, p. 1–17, 2015.
- CHARLES DORNI, A. I.; AMALRAJ, A.; GOPI, S.; VARMA, K.; ANJANA, S. N. Novel cosmeceuticals from plants—An industry guided review. **Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants**, v. 7, p. 1-26, 2017.
- CHIANG, H.-M.; LIN, T.-J.; CHIU, C.-Y.; CHANG, C.-W.; HSU, K.-C.; FAN, P.-C.; WEN, K.-C. Coffea arabica extract and its constituents prevent photoaging by suppressing MMPs expression and MAP kinase pathway. **Food and Chemical Toxicology**, v. 49, p. 309–318, 2011.
- CHIARI, B. G.; TROVATTI, E.; PECORARO, É.; CORRÊA, M. C.; CICARELLI, R. M. B.; RIBEIRO, S. J. L.; ISAAC, V. L. B. Synergistic effect of green coffee oil and synthetic sunscreen for health care application. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 389–393, 2014.

- DEOTALE, S. M.; DUTTA, S.; MOSES, J. A.; ANANDHARAMAKRISHNAN, C. Coffee oil as a natural surfactant. **Food Chemistry**, v. 295, p. 180–188, 2019.
- DORDEVIC, V.; BALANC, B.; BELSCAK-CVITANOVIC, A.; LEVIC, S.; TRIFKOVIC, K.; KALUSEVIC, A.; KOSTIC, I.; KOMES, D.; BUGARSKI, B.; NEDOVIC, V. Trends in encapsulation technologies for delivery of food bioactive compounds. **Food Engineering Reviews**, v. 7, n. 4, p. 452–490, 2014.
- ESPINOSA-LEAL, C. A.; GARCIA-LARA, S. Current methods for the discovery of new active ingredients from natural products for cosmeceutical applications. **Planta Medica**, v. 85, n. 7, p. 535–551, 2019.
- FARRIS, P. Idebenone, green tea, and Coffeeberry® extract: New and innovative antioxidants. **Dermatologic Therapy**, v. 20, n. 5, p. 322–329, 2007.
- FRANGE, R. C. C.; GARCIA, M. T. J. Desenvolvimento de emulsões óleo de oliva/água: Avaliação da estabilidade física. **Revista de Ciencias Farmaceuticas Basica e Aplicada**, v. 30, n. 3, p. 263–271, 2009.
- FRASCARELI, E. C.; SILVA, V. M.; TONON, R. V.; HUBINGER, M. D. Effect of process conditions on the microencapsulation of coffee oil by spray drying. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 3, p. 413–424, 2012a.
- FRASCARELI, E. C.; SILVA, V. M.; TONON, R. V.; HUBINGER, M. D. Determination of critical storage conditions of coffee oil microcapsules by coupling water sorption isotherms and glass transition temperature. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 47, n. 5, p. 1044–1054, 2012b.
- FREIBERGER, E. B.; KAUFMANN, K. C.; BONA, E.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C.; LEIMANN, F. V.; GONÇALVES, O. H. Encapsulation of roasted coffee oil in biocompatible nanoparticles. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, n. 1, p. 381–389, 2015.
- GETACHEW, A. T.; CHUN, B. S. Optimization of coffee oil flavor encapsulation using response surface methodology. **LWT - Food Science and Technology**, v. 70, p. 126–134, 2016.
- GOUIN, S. Microencapsulation: Industrial appraisal of existing technologies and trends. **Trends in Food Science and Technology**, v. 15, n. 7–8, p. 330–347, 2004.
- GROLLIER, J.F.; PLESSIS, S. Use of coffee bean oil as a sun filter. **US Patent US4793990**, 1998.
- INTERNATIONAL DAIRY FEDERATION – IDF. (2005). **International IDF standards** (Section 74A). Schaerbeek: IDF.
- KALOUTA, K.; ELENI, P.; BOUKOUVALAS, C.; VASSILATOU, K.; KROKIDA, M. Dynamic mechanical analysis of novel cosmeceutical facial creams containing nano-encapsulated natural plant and fruit extracts. **Journal of Cosmetic Dermatology**, v. 00, p. 1–9, 2019.
- LEONARDI, G. R.; GASPAR, L. R.; CAMPOS, P. M. B. G. M. Estudo da variação do pH da pele humana exposta à formulação cosmética acrescida ou não das vitaminas A, E ou de ceramida, por metodologia não invasiva. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, v. 77, n. 5, p. 563–569, 2002.
- MARTINS, I. M.; BARREIRO, M. F.; COELHO, M.; RODRIGUES, A. E. Microencapsulation of essential oils with biodegradable polymeric carriers for

- cosmetic applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 245, p. 191–200, 2014.
- MARTO, J.; GOUVEIA, L. F.; CHIARI, B. G.; PAIVA, A.; ISAAC, V.; PINTO, P.; SIMÕES, P.; ALMEIDA, A. J.; RIBEIRO, H. M. The green generation of sunscreens: Using coffee industrial sub-products. **Industrial Crops and Products**, v. 80, p. 93–100, 2016.
- MARZUKI, N. H. C.; WAHAB, R. A.; HAMID, M. A. An overview of nanoemulsion: Concepts of development and cosmeceutical applications. **Biotechnology and Biotechnological Equipment**, v. 33, n. 1, p. 779–797, 2019.
- MASMOUDI, H.; DRÉAU, Y. LE; PICCERELLE, P.; KISTER, J. The evaluation of cosmetic and pharmaceutical emulsions aging process using classical techniques and a new method: FTIR. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 289, n. 1–2, p. 117–131, 2005.
- NOSARI, A. B. F. L.; LIMA, J. F.; SERRA, O. A.; FREITAS, L. A. P. Improved green coffee oil antioxidant activity for cosmetical purpose by spray drying microencapsulation. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 25, p. 307–311, 2015.
- OLIVEIRA, A. L.; CRUZ, P. M.; EBERLIN, M. N.; CABRAL, F. A. Brazilian roasted coffee oil obtained by mechanical expelling: compositional analysis by GC-MS. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 4, p. 677–682, 2005.
- PACETTI, D.; LUCCI, P.; FREGA, N. G. Unsaponifiable Matter of Coffee. In: PREEDY, Victor R. **Coffee in Health and Disease Prevention**. 1st Edition. London, England: Academic Press, 2015. p.119- 127.
- PARTANEN, R.; RAULA, J.; SEPPÄNEN, R.; BUCHERT, J.; KAUPPINEN, E.; FORSSELL, P. Effect of relative humidity on oxidation of flaxseed oil in spray dried whey protein emulsions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 14, p. 5717–5722, 2008.
- RIBEIRO, H. M.; ALLEGRO, M.; MARTO, J.; PEDRAS, B.; OLIVEIRA, N. G.; PAIVA, A.; BARREIROS, S.; GONÇALVES, L. M.; SIMÕES, P. Converting spent coffee grounds into bioactive extracts with potential skin antiaging and lightening effects. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 5, p. 6289–6295, 2018.
- RIBEIRO, H.; MARTO, J.; RAPOSO, S.; AGAPITO, M.; ISAAC, V.; CHIARI, B. G.; LISBOA, P. F.; PAIVA, A.; BARREIROS, S.; SIMÕES, P. From coffee industry waste materials to skin-friendly products with improved skin fat levels. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 115, n. 3, p. 330–336, 2013.
- RSTUDIO TEAM (2019). **RStudio: Integrated Development for R**. RStudio. Inc., Boston, MA. Disponível em: <<http://www.rstudio.com/>> Acesso em 02 jun. 2020.
- SANTOS, A. C. F.; KALSCHNE, D. L.; VIEGAS, M. C.; VANINI, L. S.; BENASSI, M. T.; LONNI, A. A. S. G. Desenvolvimento de uma formulação cosmeceutica para região dos olhos com extrato padronizado de café. **Visão Acadêmica**, v. 18, n. 3, p. 18–33, 2017.
- SAVIAN, A. L.; VARELLA, F. T.; ATHAYDE, M. L.; SILVA, C. D. B. Desenvolvimento e avaliação preliminar da estabilidade de emulsão não-iônica O/A contendo óleo de café verde como potencializador de fator de proteção. **Revista Brasileira de Farmácia**, v. 91, n. 2, p. 82–88, 2011.

SECCHI, M.; CASTELLANI, V.; COLLINA, E.; MIRABELLA, N.; SALA, S. Assessing eco-innovations in green chemistry: Life Cycle As

essment (LCA) of a cosmetic product with a bio-based ingredient. **Journal of Cleaner Production**, v. 129, p. 269–281, 2016.

SHANTHA, N. C.; DECKER, E. A. Rapid, sensitive, iron-based spectrophotometric methods for determination of peroxide values of food lipids. **Journal of AOAC International**, v. 77, n. 2, p. 421–424, 1994.

SILVA, V. M.; VIEIRA, G. S.; HUBINGER, M. D. Influence of different combinations of wall materials and homogenisation pressure on the microencapsulation of green coffee oil by spray drying. **Food Research International**, v. 61, p. 132–143, 2014.

SILVERBERG, J. I.; PATEL, M.; BRODY, N.; JAGDEO, J. Caffeine protects human skin fibroblasts from acute reactive oxygen species-induced necrosis. **Journal of Drugs in Dermatology**, v. 11, n. 11, p. 1342–1346, 2012.

STATSOFT. **STATISTICA for Windows: computer program manual**. Versão 7.1 Tulsa: Software Inc., 2006.

TAOFIQ, O.; GONZÁLEZ-PARAMÁS, A. M.; MARTINS, A.; BARREIRO, M. F.; FERREIRA, I. C. F. R. Mushrooms extracts and compounds in cosmetics, cosmeceuticals and nutricosmetics-A review. **Industrial Crops and Products**, v. 90, p. 38–48, 2016.

TAOFIQ, O.; HELENO, S. A.; CALHELHA, R. C.; FERNANDES, I. P.; ALVES, M. J.; BARROS, L.; GONZÁLEZ-PARAMÁS, A. M.; FERREIRA, I. C. F. R.; BARREIRO, M. F. Phenolic acids, cinnamic acid, and ergosterol as cosmeceutical ingredients: Stabilization by microencapsulation to ensure sustained bioactivity. **Microchemical Journal**, v. 147, p. 469–477, 2019.

THIES, C. Microencapsulation of Flavors by Complex Coacervation. In: LAKKIS, J. M. (Ed.). **Encapsulation and Controlled Release: Technologies in Food Systems**. 1. ed. [s.l.] Blackwell Publishing, 2007. p. 149–170.

VIGNOLI, J. A.; BASSOLI, D. G.; BENASSI, M. T. Antioxidant activity, polyphenols, caffeine and melanoidins in soluble coffee: The influence of processing conditions and raw material. **Food Chemistry**, v. 124, n. 3, p. 863–868, 2011.

WAGEMAKER, T. A. L.; CAMPOS, P. M. B. G. M.; FERNANDES, A. S.; RIJO, P.; NICOLAI, M.; ROBERTO, A.; ROSADO, C.; REIS, C.; RODRIGUES, L. M.; CARVALHO, C. R. L.; MAIA, N. B.; FILHO, O. G. Unsaponifiable matter from oil of green coffee beans: cosmetic properties and safety evaluation. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, v. 42, n. 10, p. 1695–1699, 2016.

WAGEMAKER, T. A. L.; CARVALHO, C. R. L.; MAIA, N. B.; BAGGIO, S. R.; GUERREIRO FILHO, O. Sun protection factor, content and composition of lipid fraction of green coffee beans. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 2, p. 469–473, 2011.

XIAO, Z.; LIU, W.; ZHU, G.; ZHOU, R.; NIU, Y. Production and characterization of multinuclear microcapsules encapsulating lavender oil by complex coacervation. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 29, n. 3, p. 166–172, 2014.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Tabela 4.1S – Dias e condições de armazenamento utilizadas na avaliação da estabilidade preliminar.

Dias de armazenamento	Condições de armazenamento	Tempo ao final de cada ciclo
1	5 ± 2°C/24h	Dia 3 (2 dias a 5 °C, 1 dia a 40 °C)
2	40 ± 2°C/24h	
3	5 ± 2°C/24h	
4	40 ± 2°C/24h	Dia 6 (3 dias a 5 °C, 3 dias a 40 °C)
5	5 ± 2°C/24h	
6	40 ± 2°C/24h	
7	5 ± 2°C/24h	Dia 9 (5 dias a 5 °C, 4 dias a 40 °C)
8	40 ± 2°C/24h	
9	5 ± 2°C/24h	
10	40 ± 2°C/24h	Dia 12 (6 dias a 5 °C, 6 dias a 40 °C)
11	5 ± 2°C/24h	
12	40 ± 2°C/24h	
13	5 ± 2°C/24h	Dia 15 (8 dias a 5 °C, 7 dias a 40 °C)
14	40 ± 2°C/24h	
15	5 ± 2°C/24h	
16	40 ± 2°C/24h	Dia 18 (9 dias a 5 °C, 9 dias a 40 °C)
17	5 ± 2°C/24h	
18	40 ± 2°C/24h	
19	5 ± 2°C/24h	Dia 21 (11 dias a 5 °C, 10 dias a 40 °C)
20	40 ± 2°C/24h	
21	5 ± 2°C/24h	

Tabela 4.2S – Características sensoriais das formulações durante a estabilidade preliminar.

Atributo	Tempo	FB	FMO	FO
Cor	0	Branca	café com leite	café com leite + escuro
	3	sem alteração	sem alteração	sem alteração
	6	+ opaca – brilho + brilho	+ opaca – brilho + brilho	+ opaca – brilho + brilho
	9	+ opaca – brilho + brilho	+ opaca – brilho + brilho	+ opaca – brilho + brilho
	12	+ opaca – brilho + brilho	+ opaca – brilho + brilho	+ opaca – brilho + brilho
	15	+ opaca – brilho + brilho	+ opaca – brilho + brilho	+ opaca – brilho + brilho
	18	+ opaca – brilho + brilho	+ opaca – brilho + brilho	+ opaca – brilho + brilho
	21	+ opaca – brilho + brilho	+ opaca – brilho + brilho	+ opaca – brilho + brilho
Odor	0	Neutro	suave de café	de café
	3	-	-	-
	6	+	+ de café	+ de café
	9	sem alteração	sem alteração	sem alteração
	12	-	- de café, liberado no espalhamento	- de café liberado no espalhamento
	15	-	-	-
	18	+ manteiga de Karité	-	-
	21	++ manteiga de Karité	-	-
Consistência	0	Firme	Firme	Firme
	3	sem alteração	sem alteração	sem alteração
	6	+ firme	+ firme	+ firme
	9	sem alteração	sem alteração	sem alteração
	12	sem alteração	sem alteração	sem alteração
	15	sem alteração	sem alteração	sem alteração
	18	sem alteração	sem alteração	sem alteração
	21	+ firme	+ firme	+ firme*

* Sinais – e + correspondem a maior/menor intensidade do atributo.

Tabela 4.3S – Caracterização das formulações quanto ao pH, índice de peróxidos (IP, mEq Kg⁻¹), atividade antioxidante (ABTS, mg de Trolox g⁻¹) e fator de proteção solar (FPS) na avaliação da estabilidade preliminar pelo período de 21 dias.

Parâmetro	Tempo (dias)	FB	FMO	FO
pH*	0	5,12 ^{Aa} ± 0,06	4,59 ^{Ca} ± 0,05	5,04 ^{Ba} ± 0,02
	3	4,87 ^{Ab} ± 0,04	4,52 ^{Bab} ± 0,06	4,91 ^{Ab} ± 0,03
	6	4,93 ^{Ab} ± 0,08	4,52 ^{Bab} ± 0,05	4,94 ^{Ab} ± 0,06
	9	4,74 ^{Bc} ± 0,02	4,53 ^{Cab} ± 0,02	4,86 ^{Abc} ± 0,03
	12	4,71 ^{Bc} ± 0,02	4,50 ^{Cabc} ± 0,01	4,86 ^{Abc} ± 0,02
	15	4,74 ^{Bc} ± 0,04	4,58 ^{Ca} ± 0,04	4,90 ^{Ab} ± 0,03
	18	4,66 ^{Bc} ± 0,05	4,48 ^{Cbc} ± 0,01	4,78 ^{Ac} ± 0,02
	21	4,43 ^{Bd} ± 0,02	4,41 ^{Bc} ± 0,01	4,73 ^{Ad} ± 0,02
IP**	0	0,155 ^{Abc} ± 0,002	0,146 ^{ABa} ± 0,001	0,136 ^{Ba} ± 0,001
	3	0,145 ^{Ac} ± 0,000	0,138 ^{ABabc} ± 0,005	0,132 ^{Babc} ± 0,003
	6	0,159 ^{Aab} ± 0,000	0,142 ^{Bab} ± 0,002	0,133 ^{Babc} ± 0,007
	9	0,132 ^{Ad} ± 0,007	0,122 ^{Bd} ± 0,003	0,134 ^{Aab} ± 0,002
	12	0,142 ^{Ac} ± 0,004	0,129 ^{Bbcd} ± 0,004	0,119 ^{Cc} ± 0,001
	15	0,171 ^{Aa} ± 0,004	0,130 ^{Bbcd} ± 0,003	0,124 ^{Babc} ± 0,001
	18	0,165 ^{Aab} ± 0,007	0,126 ^{Bcd} ± 0,000	0,122 ^{Bbc} ± 0,008
	21	0,161 ^{Aab} ± 0,002	0,134 ^{Babcd} ± 0,009	0,126 ^{Babc} ± 0,001
ABTS*	0	nd	0,18 ^{Ba} ± 0,01	0,27 ^{Aa} ± 0,02
	15	nd	0,21 ^{Ba} ± 0,01	0,28 ^{Aa} ± 0,02
	21	nd	0,20 ^{Ba} ± 0,02	0,27 ^{Aa} ± 0,01
FPS*	0	7,41 ^{Cab} ± 0,02	13,849 ^{Bd} ± 0,08	15,289 ^{Aa} ± 0,02
	3	7,04 ^{Cd} ± 0,02	14,748 ^{Bb} ± 0,01	15,309 ^{Aa} ± 0,03
	6	7,34 ^{Cb} ± 0,01	14,731 ^{Bb} ± 0,01	15,267 ^{Aab} ± 0,01
	9	6,89 ^{Be} ± 0,01	15,241 ^{Aa} ± 0,02	15,181 ^{Ab} ± 0,04
	12	7,09 ^{Ccd} ± 0,02	14,765 ^{Bb} ± 0,03	14,988 ^{Ac} ± 0,01
	15	7,02 ^{Cd} ± 0,02	14,617 ^{Bc} ± 0,04	14,712 ^{Ad} ± 0,03
	18	7,14 ^{Cc} ± 0,01	14,585 ^{Bc} ± 0,05	14,998 ^{Ac} ± 0,12
	21	7,49 ^{Ca} ± 0,02	13,730 ^{Be} ± 0,01	14,263 ^{Ae} ± 0,01

FB: formulação base; FO: formulação com óleo de café; FMO: formulação com óleo de café microencapsulado.

* = triplicata; ** = duplicata; Médias seguidas de letras maiúsculas diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas entre formulações em cada tempo de armazenamento (Tukey, $p \leq 0,05$); médias seguidas de letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas durante armazenamento para cada formulação (Tukey, $p \leq 0,05$). nd= não detectado.

CAPÍTULO 5

CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO SENSORIAL DE FORMULAÇÃO COSMECÊUTICAS COM MICROCÁPSULAS DE ÓLEO DE CAFÉ TORRADO

5 CAPÍTULO 5: CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO SENSORIAL DE FORMULAÇÃO COSMECÊUTICA PARA A ÁREA DOS OLHOS COM MICROCAPSULAS DE ÓLEO DE CAFÉ TORRADO

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi caracterizar e avaliar a aceitação e efeitos no uso de formulação cosmecêutica para a área dos olhos com microcapsulas de óleo de café torrado (FMO) comparando com formulação base sem ativos de café (FB). As microcapsulas de óleo de café foram caracterizadas quanto ao teor de bioativos, observando-se teor de diterpenos totais de 2,0 g 100 g⁻¹ e perfil de ácidos graxos com destaque para o ácido linoleico, palmítico e oleico, mostrando potencial de efeito cosmecêutico. Para preparo das formulações foram feitas emulsões simples do tipo O/A, e a FMO continha 3% de microcapsulas de óleo obtidas por coacervação complexa. Adição de microcapsulas de óleo de café torrado não afetou ($p > 0,05$) as características de pH (4,52), densidade (0,99 g mL⁻¹), consistência (0,77 N s) e índice de viscosidade (0,25 N s) da formulação cosmecêutica, mas observou uma redução nos valores de espalhabilidade (1114 mm²), firmeza (0,77 N) e coesividade (0,52 N). Para a avaliação sensorial, FMO e FB foram armazenadas em potes plásticos de fundo falso com capacidade de 15 g com tampa de rosca e batoque, com identificação do olho a ser aplicada (direito ou esquerdo, a ordem de apresentação foi balanceada). As avaliadoras (58 participantes) receberam um kit com as formulações e um caderno com instruções de uso (definição e escala dos atributos a serem avaliados e formulários para respostas) para realização dos testes em casa. Foram orientadas a aplicar os cremes a noite ao redor dos olhos durante 28 dias, e avaliar atributos de aplicação e de tratamento em escalas categóricas de 7 pontos. O efeito da adição do óleo observado nos testes físicos, não foi percebido sensorialmente ($p > 0,05$) nos atributos espalhabilidade e pegajosidade (6,0 e 5,6 respectivamente), indicando aprovação (gostou moderadamente) similar quanto a facilidade de aplicação das formulações. No período de uso estudado, a percepção de benefícios do uso de FMO (aumento na maciez, hidratação, firmeza, elasticidade, e aparência geral da pele e redução de sinais de fadiga e rugas/linhas de expressão) foi similar ao observado para FB, uma formulação base. A microcapsula de óleo de café torrado se mostrou um ingrediente viável para uso em produtos dermocosméticos, e com boa aceitação sensorial.

Palavras-chave: bioativos; aparência; espalhabilidade; textura; hidratação; maciez.

5.1 INTRODUÇÃO

O mercado dos produtos cosmecêuticos tem sido recentemente ampliado (KALOUTA et al., 2019) devido a busca dos consumidores por produtos cosméticos derivados de fontes naturais (CARVALHO; ESTEVINHO; SANTOS, 2016). O termo cosmecêutico, descrito pela primeira vez na década de 1960 e popularizado no final

da década de 1970 (REED, 1962; NEWBURGER, 2009), diz respeito ao uso de compostos bioativos em cosméticos para proteção da pele, melhorando sua aparência e tendo atuação antienvhecimento (NEWBURGER, 2009; TAOFIQ et al., 2018). Dessa forma, produtos cosmecêuticos devem apresentar, além das ações usuais do cosmético, benefícios terapêuticos (KALOUTA et al., 2019).

Extratos obtidos a partir do café (fruto, folhas e óleo) são citados pelas propriedades biológicas, como protetores contra os efeitos da irradiação UV e luz visível do espectro solar, uma vez que são ricos em compostos antioxidantes. Por prevenir o envelhecimento e reduzir a incidência de câncer de pele (ABEL et al., 2007; CHIANG et al., 2011; FARRIS, 2007; SILVERBERG et al., 2012), o emprego de derivados de café vem ganhando atenção especial para aplicação em produtos cosméticos.

O óleo de café torrado é um coproduto da indústria de café solúvel, podendo ser extraído por prensagem mecânica dos grãos torrados antes da extração do café solúvel (OLIVEIRA et al., 2005). Esse óleo tem aplicação como aromatizante em produtos diversos (FRASCARELI et al., 2012a), podendo ser utilizado também como alternativa à surfactantes sintéticos (DEOTALE et al., 2019). Considerando a presença de componentes como diterpenos e ácidos graxos insaturados (Capítulo 2), que podem conferir propriedades antioxidantes, nutracêuticas e de hidratação da pele, o óleo de café torrado também tem potencial de aplicação em produtos cosméticos, onde usualmente se utiliza óleo de café verde (CALLIGARIS et al., 2009; WAGEMAKER et al., 2011).

A microencapsulação consiste em um método onde pequenas partículas ou gotas são envolvidas por um revestimento, ou são incorporadas em uma matriz homogênea ou heterogênea, para formar pequenas partículas, chamadas de microcápsulas (GHARSALLAOUI et al., 2007). Dentre os métodos destaca-se a coacervação complexa, que é utilizada na área alimentícia e cosmética (BAKRY et al., 2016) e apresenta viabilidade de custo e emprego industrial. Em um setor competitivo como o de cosméticos e cuidados pessoais, a microencapsulação pode gerar produtos inovadores (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2001; MARTINS et al., 2014) e estáveis, protegendo o princípio ativo contra a degradação e controlando sua liberação (CASANOVA; SANTOS, 2015). Considerando a susceptibilidade de óleos ao oxigênio, a microencapsulação pode ser uma alternativa para evitar perdas por oxidação e hidrólise, preservando o aroma e os compostos bioativos de interesse

(FRASCARELI et al., 2012a, 2012b; FREIBERGER et al., 2015; GETACHEW; CHUN, 2016).

A análise sensorial é uma ferramenta essencial na indústria de cosméticos sendo empregada nas mais diversas aplicações, especialmente nas áreas de desenvolvimento de produtos, garantia de qualidade, marketing e inovação podendo ser utilizados para avaliação das características, aceitação e alegações associadas aos produtos cosméticos (NORONHA, 2015).

Em trabalho anterior foi proposta formulação empregando microcápsulas de óleo de café torrado produzidas por coacervação e verificou-se viabilidade e estabilidade das formulações, mas não se avaliou as características físicas, químicas e a aceitação das formulações (Capítulo 4). Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi caracterizar uma formulação cosmecêutica para a área dos olhos com microcápsulas de óleo de café torrado, avaliando tanto propriedades físicas e químicas, quanto aceitação e efeitos verificados na pele com o uso do produto. A comparação foi feita com uma formulação base sem adição de microcápsulas.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1 Materiais

Para o preparo da formulação cosmecêutica foram utilizados microcápsulas de óleo de café torrado obtidas por coacervação complexa (Capítulo 3), glicerina bidestilada (Galena, São Paulo, Brasil), álcool cetosteárico 30/70 (álcool cetílico/álcool esteárico) (Infinity Pharma, São Paulo, Brasil), álcool cetosteárico etoxilado 20EO (All Chemistry do Brasil, São Paulo, Brasil), monoestearato de glicerila (Arte Cheiro, Paraná, Brasil), manteiga de karité (Galena, São Paulo, Brasil), triacilgliceróis de ác. cáprico/ caprílico (Galena, São Paulo, Brasil), conservante Phenogard MP (2-metil-4-isotiazolin-3-ona e 2-fenoxietanol) (Via Farma, São Paulo, Brasil), pigmento Skincolor 2-bege médio (Biotec, São Paulo, Brasil), propileno glicol (Fortquim, Paraná, Brasil) e essência Double cream com fragrância floral (combinando lírio branco, rosa damascena, rosa da Bulgária, e jasmim branco) (FAV 105, São Paulo, Brasil).

5.2.2 Reagentes, Padrões E Equipamentos

Foram empregados para análises solventes de grau HPLC terc-butil metil-éter (Acrós Organics, EUA), acetonitrila (Mallinckrodt Baker, EUA), metanol (Merck, Alemanha), isopropanol (Merck, Alemanha) e n-heptano (Sigma-Aldrich, EUA). Foram ainda empregados os seguintes materiais de grau analítico: hidróxido de potássio e de sódio (Quimex, Brasil), etanol 98% (J.T.Baker, México), e hexano (Anidrol, Brasil). A água para preparo de padrões e soluções foi obtida por sistema de purificação e filtração Elga Purelab Option-Q (Veolia Water Technologies, França). Foram empregadas membranas de nylon de 0,22 µm para filtração da fase móvel (Millipore, EUA) e amostras (Whatmann, Reino Unido). Foram utilizados padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME Mix C4-C24) e caveol e cafestol (Axxora, EUA).

Empregou-se centrífuga 5804 R (Eppendorf, Alemanha), pHmetro digital FiveEasy F20 (Mettler Toledo, Suíça), espectrofotômetro UV-Vis Cary 100 (Agilent, EUA), colorímetro CR-400 com iluminante D65 (Minolta, Japão), agitador vortex MX-S (Phox, Brasil), texturômetro TA-XT2i (Stable Micro Systems, Reino Unido), evaporador rotativo modelo MA 120 (Marconi, Brasil). A análise de ácidos graxos foi realizada em CG Shimadzu 17A equipado com detector de ionização de chama (Shimadzu, Japão), e a de diterpenos em UPLC Waters Acquity equipado com injetor automático de amostras, sistema de bombeamento quaternário de solvente, termostatizador de coluna e detector de arranjo de diodos, controlados pelo programa Empower 3 (Waters, EUA).

5.2.3 Caracterização Do Perfil De Ácidos Graxos E Diterpenos Das Microcápsulas

Para determinação de ácidos graxos primeiramente foi realizada extração do óleo da microcápsula segundo BAE; LEE (2008) com modificações. Dissolveu-se 0,5 g de microcápsula em 4 mL de água destilada a 50°C. Em seguida, agitou-se por 10 min em vortex e foram adicionados 15 mL de hexano:isopropanol (3:1, v/v). A dispersão foi centrifugada (10 min, 4400g, 4°C) e o sobrenadante coletado. Na sequência, foram adicionados mais 10 mL de hexano: isopropanol (3:1, v/v) repetindo-

se agitação, centrifugação e coleta do sobrenadante. Essa etapa foi repetida, e os sobrenadantes foram evaporados em evaporador rotativo (50°C, 7 rpm) até massa constante.

A hidrólise e transesterificação dos ácidos graxos foi feita segundo o método 5509 da ISO (1978) em triplicata genuína. Em 150 mg de matéria graxa, foram adicionados 1,5 mL de n-heptano e agitado; na sequência foram adicionados 1,5 mL de solução de NaOH/Metanol 2M e novamente submetido à agitação. A solução permaneceu em repouso até separação das fases; a fase contendo n-heptano foi armazenada em vial âmbar a -18°C até análise.

Ésteres metílicos de ácidos graxos foram analisados em coluna capilar CP SII 88 (100m x 0,25 mm) (Agilent Technologies Inc., EUA). A temperatura de coluna foi programada para: 65°C por 15 min; 10°C min⁻¹ até 165°C e mantido por 2 min; 4°C min⁻¹ até 185°C e mantido por 8 min; 4°C min⁻¹ até 235°C e mantido por 5 min. O detector e injetor foram mantidos a 260°C, utilizou-se Split de 1/100. A vazão de gases foi de 1,2 mL min⁻¹ para o gás de arraste (N₂), 30 mL min⁻¹ para o gás auxiliar (H₂), 30 e 300 mL min⁻¹ para os gases da chama, H₂ e ar sintético, respectivamente. A análise foi realizada em duplicata, a identificação foi baseada em comparação com padrões e os resultados foram expressos como porcentagens relativas dos ácidos graxos.

A extração dos diterpenos foi realizada de acordo com Dias et al. (2014), em duplicata genuína. As microcápsulas (0,2000 g) foram saponificadas com 2,0 mL de hidróxido de potássio 2,5 mol L⁻¹ em etanol (96% v/v) a 80°C durante 1 h. Para extração da matéria insaponificável, foi adicionado 2,0 mL de água destilada e 2,0 mL de metil terc-butil éter. Após centrifugação (3000 rpm, 3 min, temperatura ambiente), a fase orgânica foi coletada, repetindo-se essa etapa por 3 vezes. Água destilada (2 mL) foi adicionada para limpeza e o extrato orgânico foi coletado e evaporado até a secura em banho maria (70° C). O extrato foi resuspenso em 4 mL da fase móvel (45:55, v/v, água: acetonitrila), filtrado e armazenado em vial âmbar a -18°C até análise. Para análise, o extrato foi diluído na proporção de 1:9 com fase móvel (45:55, v/v, água: acetonitrila).

A análise foi realizada em duplicata conforme Mori et al. (2016), utilizando coluna Kinetex C18 (150 mm x 4,6 mm, 2,6 µm) (Phenomenex, EUA) a 26 °C e detecção a 230 nm (cafestol) e 290 nm (caveol). Empregou-se eluição isocrática com água:acetonitrila (45:55 v/v), vazão de 1,2 mL min⁻¹ e volume de injeção de 1,4 µL. A quantificação foi realizada por padronização externa usando curvas analíticas de 6

pontos em triplicata ($r \geq 0,999$, $p < 0,001$) e os resultados foram expressos como teores de caveol e cafestol ($\text{mg } 100 \text{ g}^{-1}$).

5.2.4 Preparo Das Formulações Cosmecêuticas

As formulações foram preparadas como emulsão simples do tipo O/A sendo uma formulação base (FB) sem ativos (controle negativo) e uma formulação com adição de microcápsulas de café (FMO). Conforme definido em trabalho anterior (Capítulo 4) optou-se por adicionar 3% de microcápsulas de óleo de café torrado obtidas por coacervação complexa na formulação FMO. As microcápsulas apresentavam teor de óleo de 42,8%, cor amarelo/alaranjada clara (L^* de 72,5, C^* de 23,9, e h^* de 79,4), formato irregular com tamanho de partícula de 125 μm , densidade aparente de 0,48 g cm^{-3} , boa solubilidade (58% em água a 95°C) e molhabilidade (1100 s) (Capítulo 3).

As formulações foram preparadas conforme Santos et al. (2017) contendo álcool cetosteárilico como espessante, álcool cetosteárilico etoxilado e monoestearato de glicerila como emulsificantes, manteiga de karité e triacilgliceróis de ácido cáprico e caprílico como emolientes, fenoxietanol e isotiazolinonas como conservante e água destilada como veículo. Para mascarar a cor e o odor das formulações, evitando identificação na análise sensorial, foram adicionados o pigmento, previamente dissolvido em propileno glicol, e a essência (Tabela 5.1).

Para o preparo da FMO as fases aquosa e oleosa foram aquecidas separadamente a $75 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, e em seguida a fase oleosa (fase 2) foi lentamente adicionada sobre a fase aquosa (fase 1) e misturou-se com ajuda de um bastão. Adicionou-se as microcápsulas de óleo de café pré-dissolvidas em água destilada a 50°C (fase 3) e agitou-se até completa homogeneização. Em seguida adicionou-se o conservante (fase 4), o pigmento previamente dissolvido em propileno glicol (fase 5) e a essência (fase 6) e misturou-se com bastão até atingir a temperatura de 40 °C. Para o preparo da FB procedeu-se da mesma forma sem adição da fase 3.

Tabela 5.1 – Composição das formulações cosmecêuticas (%; p/p).

Fase	Ingredientes	FB	FMO
1	Água destilada	Qsp 100	Qsp 100
1	Glicerina	3,00	3,00
2	Álcool cetoestearílico	6,00	6,00
2	Álcool cetoestearílico etoxilado	3,00	3,00
2	Monoestearato de glicerila	2,00	2,00
2	Manteiga de karité	2,00	2,00
2	Triacilgliceróis ác. cáprico/ caprílico	3,00	3,00
3	Microcápsula	-	3,00
3	Água destilada	-	15,00
4	Conservante	0,40	0,40
5	Pigmento	0,35	0,35
5	Propileno glicol	7,00	7,00
6	Essência	0,30	0,30

FB: formulação base sem ativos (controle negativo); FMO: formulação com óleo de café microencapsulado. Qsp: quantidade suficiente para.

Após testes preliminares, as formulações foram avaliadas quanto à pré estabilidade por centrifugação (5 g de amostra em tubos graduados e centrifugado a 3200 rpm/ 30 min, em triplicata). Como os produtos se mostraram estáveis, os mesmos foram caracterizados.

5.2.5 Caracterização das Formulações

As formulações foram caracterizadas quanto ao pH, cor, densidade, espalhabilidade (análises em triplicata) e textura (análises em sextuplicata). Os resultados foram comparados por teste t ao nível de 5% de significância, usando o software Statistica 7.1 (STATSOFT, 2006).

O pH foi determinado utilizando pHmetro digital em temperatura ambiente ($25 \pm 5^\circ\text{C}$). Para as determinações, dissolveu-se 9,0 g de amostra em 1,0 mL de água destilada (BRASIL, 2007).

A determinação de cor foi realizada em colorímetro, e os resultados foram expressos em luminosidade (L^*), croma (C^*) e tonalidade cromática (h^*).

Para análise de densidade, a formulação (5,0 g) foi diluída em 45,0 mL de água destilada, misturado no vortex até completa dissolução, e mantido a 20°C em banho de água e gelo. A densidade foi determinada utilizando balão volumétrico (5,0 mL), obtendo-se o peso com amostra e com água. A densidade absoluta da formulação diluída e da água foi estimada e o resultado final foi corrigido considerando a diluição conforme equação 5.1.

$$d = \frac{(densidade\ amostra \cdot 10) + (densidade\ água \cdot 90)}{100} \quad (eq\ 5.1)$$

A análise de espalhabilidade foi realizada à temperatura ambiente (25°C) e em triplicata para cada tipo de amostra e cada peso. Em papel milimetrado foi posicionada uma lâmina de vidro para microscopia, e traçado o seu contorno e marcado o ponto central. A amostra (0,50 g) foi posicionada no centro da lâmina, sendo coberta por outra lâmina de massa determinada (23,94 g). Após 1 min, anotou-se o diâmetro do círculo (mm) formado pelo espalhamento da amostra. Repetiu-se o mesmo procedimento, em intervalos de 1 min, adicionando-se, um a um, pesos padrão (de massa 2,00, 4,00 e 10,00 g). Os resultados foram expressos e graficados como espalhabilidade da amostra em função da massa aplicada, de acordo com a equação 5.2 (BORGHETTI; KNORST, 2006). Empregou-se para comparação entre formulações a espalhabilidade obtida com massa de 33,94 g, quando os valores tenderam a estabilidade.

$$Ei = \frac{\pi d^2}{4} \quad (eq\ 5.2)$$

Onde:

Ei = espalhabilidade da amostra para massa i (mm²);

d = diâmetro médio (mm).

A análise da textura foi realizada, a temperatura ambiente, por uma compressão simples em um teste do tipo “back extrusion” conforme descrito por Calixto; Campos (2017) e Tai; Bianchini; Jachowicz (2014). A amostra (25 mL) foi adicionada em um béquer de 50 mL (6 cm de altura e diâmetro interno de 4,1 cm). Utilizou-se probe cilíndrico P25, força de 0,98 N, distância de penetração de 3 mm e velocidade de 2 mm s⁻¹. O parâmetro de firmeza (N) foi definido como força máxima da curva positiva, a consistência (N s) como a área da curva positiva, a coesividade

(N) como força máxima da curva negativa, e o índice de viscosidade (N s) como área da curva negativa (CALIXTO; CAMPOS, 2017; TAI; BIANCHINI; JACHOWICZ, 2014).

5.2.6 Análise Sensorial Das Formulações

Os testes foram realizados pelas avaliadoras em suas próprias casas durante um período de 28 dias. Os procedimentos foram aprovados pelo Comitê de Ética em Pesquisa Envolvendo Seres Humanos (CAAE: 82054617.9.0000.5231), as avaliadoras assinaram um Termo de Consentimento Livre e Esclarecido (TCLE) concordando em participar do estudo (Anexo 1).

As formulações, recém preparadas, foram armazenadas em potes plásticos de creme de fundo falso com capacidade de 15 g com tampa de rosca e batoque (RN Embalagens, São Paulo) e identificação do olho em que deveriam ser aplicadas. A ordem de apresentação das amostras (FB ou FMO) foi balanceada entre avaliadores. No recrutamento, foi oferecida uma amostra para que fosse testada antes do avaliador definir pela participação no estudo.

A equipe foi composta por 58 mulheres (alunas, funcionárias e professoras da universidade), adultas com uma ampla faixa de idade - 14% com menos de 25 anos, 53% entre 25 e 40 anos, 31% entre 40 e 60 anos, e 2% com mais de 60 anos - e com alta escolaridade (10% com ensino fundamental ou médio, 12% com ensino superior incompleto ou completo, e 78% com pós graduação). Segundo autodeclaração, as avaliadoras apresentavam na sua maioria cor da pele branca/rosada (74%), seguida de cor parda (10%), amarela e negra (em torno de 7% cada) e morena (2%). Entre as avaliadoras, a maioria (82%) relatava utilizar algum produto de cuidado com a pele, mas havia muita variação na frequência de uso: diária (81%), semanal (17%) ou raramente (2,08%). Os produtos utilizados eram protetor solar (21%), hidratante (25%), protetor solar e hidratante (19%) e produtos antirrugas e/ou antienvelhecimento (35%). Das avaliadoras que utilizavam produtos antirrugas e/ou antienvelhecimento, mais da metade (59%) relatou usar também hidratante e/ou protetor solar.

5.2.6.1 Avaliação de características de aplicação e para alegação

As avaliadoras receberam um kit embalado com: dois potes com as formulações (uma para cada olho), espátulas de plástico para auxiliar na aplicação, e um caderno espiral pequeno com capa de plástico para registro dos dados (Figura 5.1). Nesse caderno havia instrução de uso do produto, calendário para anotação e controle da aplicação, definição e escala dos atributos a serem avaliados, formulários para respostas e uma cópia do TCLE (Anexo 1). As avaliadoras foram orientadas a lavar e secar o rosto com uma toalha e, posteriormente, com as mãos limpas aplicar o produto usando o dedo anelar, em toda área ao redor dos olhos, iniciando pela parte interna da pálpebra superior com movimentos circulares e suaves até absorção conforme desenho esquemático apresentado (Anexo 1). Foi recomendado procurar aplicar sempre a mesma quantidade de creme, aproximadamente um grão de arroz, com auxílio da espátula.

As avaliadoras foram orientadas a aplicar os cremes a noite durante 28 dias e, se achassem conveniente para facilitar responder o questionário, registrar com fotos no início e ao longo do uso. As características foram avaliadas em escalas categóricas de 7 pontos (Tabela 5.2), para as funções de aplicação e tratamento do produto (NORONHA et al., 2010; NORONHA, 2015). As folhas de avaliação deveriam ser preenchidas nos tempos de 7, 14, 21 e 28 dias. Somente os resultados finais (28 dias) foram considerados na análise de dados, as avaliações intermediárias foram empregadas para que o avaliador se familiarizasse com os atributos e escalas e pudesse acompanhar a evolução com o uso do produto tendo em vista o período longo de aplicação.

Figura 5.1 – Foto dos elementos do kit entregue as avaliadoras para análise sensorial das formulações.



Os atributos espalhabilidade e pegajosidade, associados a função de aplicação, foram avaliados em escala ancorada com termos variando de desgostou muito (1) a gostou muito (7). Os atributos maciez, hidratação, firmeza, elasticidade, sinais de fadiga e rugas/linhas de expressão, correspondentes à função tratamento, foram avaliados em escala ancorada com termos variando de diminuiu muito (1) a aumentou muito (7). O atributo aparência geral, também associado à função tratamento, foi avaliado em escala ancorada com termos variando de piorou muito (1) a melhorou muito (7).

Os resultados foram analisados por estatística descritiva calculando-se média e desvio padrão e comparou-se as formulações por teste t ao nível de 5% de significância (STATSOFT, 2006).

Adicionalmente a análise de aceitação e avaliação das características, foi solicitado as avaliadoras que, se possível, indicassem ao final dos 28 dias se tinham preferência por uma das formulações. Os dados foram comparados por teste t ao nível de 5% de significância (STATSOFT, 2006). Alguns pontos que foram destacados como observações pela equipe foram reportados como porcentagem de respostas.

Tabela 5.2 – Definição das características e escalas de avaliação.

Característica	Definição	Avaliação	Escala
Espalhabilidade	Facilidade de esparramar/espalhar o produto sobre a pele	Visual e Toque	(1) desgostou muito (2) desgostou moderadamente (3) desgostou ligeiramente (4) não gostou / nem desgostou (5) gostou ligeiramente (6) gostou moderadamente (7) gostou muito
Pegajosidade	Intensidade com que o dedo adere a pele	Toque	(1) diminuiu muito (2) diminuiu moderadamente (3) diminuiu um pouco (4) igual, não percebi alteração (5) aumentou um pouco (6) aumentou moderadamente (7) aumentou muito
Maciez	Sensação de suavidade da pele	Toque (deslize os dedos)	
Hidratação	Sensação e aparência de pele hidratada	Visual e toque (deslize os dedos)	
Firmeza	Grau de manutenção do tônus (rigidez) da pele, contrário de flacidez	Toque (estire a pele)	
Elasticidade	Capacidade da pele de retornar rapidamente ao ponto inicial após sua distensão	Toque (estire a pele)	
Sinais de Fadiga	Aparência de pele cansada	Visual	
Rugas/linha de expressão	Presença de sulcos, depressões e linhas finas	Visual (profundidade e número)	
Aparência Geral	Condições da pele em relação à hidratação, viço / luminosidade, rugas / linhas de expressão, oleosidade e sinais de fadiga ¹	Visual	(1) piorou muito (2) piorou moderadamente (3) piorou um pouco (4) nem melhorou / nem piorou (5) melhorou um pouco (6) melhorou moderadamente (7) melhorou muito

Fonte: NORONHA et al. (2010); NORONHA (2015) modificado. ¹Obs.: Não é necessária a melhora de todos estes atributos para se considerar melhora da Aparência Geral.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Caracterização Do Perfil De Ácidos Graxos E De Diterpenos Das Microcápsulas

As microcápsulas de óleo de café torrado apresentaram 2,03g 100 g⁻¹ de diterpenos totais, sendo 0,95 g 100 g⁻¹ de caveol e 1,08 g 100 g⁻¹ de cafestol (Tabela 5.3).

Tabela 5.3 – Caracterização do perfil de diterpenos e ácidos graxos das microcápsulas de óleo de café torrado.

Parâmetros		Microcápsula ¹
Diterpenos (g 100g ⁻¹)	Caveol	1,08 ± 0,08
	Cafestol	0,95 ± 0,07
Ácido graxo (% do total)	Linoleico	44,67 ± 0,38
	Palmítico	30,76 ± 0,07
	Oleico	9,41 ± 0,14
	Esteárico	7,53 ± 0,11
	Araquídico	2,27 ± 0,14
	Linolênico	1,71 ± 0,04
	Outros	3,64 ± 0,46
	Saturados	41,91 ± 0,14
	Monoinsaturados	9,41 ± 0,14
	Poli-insaturados	48,67 ± 0,08

¹ Média de triplicata ± desvio padrão.

Caveol e cafestol são os principais diterpenos do café e são produzidos somente por plantas do genero *Coffea* (DIAS et al., 2014). Eles apresentam atividade anticarcinogênica, antioxidante, anti-inflamatória e hepatoprotetoras e também efeitos de hidratação da pele e proteção solar (KIM; HWANG; JEONG, 2009; MURIEL; ARAUZ, 2010), o que os torna interessante para aplicação em alimentos e produtos cosméticos.

O perfil dos ácidos graxos indicou predominância dos insaturados (58,1%), destacando-se os ácidos linoleico e palmítico (Tabela 5.3). A comparação com o óleo

de café torrado (Capítulo 2), permite observar que o processo de microencapsulação não modificou o perfil. Dentre os ácidos graxos encontrados no óleo, o ácido palmítico se destaca por ser de útil aplicação em formulações de produtos para a pele, como sabão e creme de barbear e, juntamente com os ácidos graxos linoleico, esteárico e oleico, são descritos como um excelente material cosmético (DANGAREMBIZI et al., 2015).

5.3.2 Caracterização Das Formulações

A adição de microcápsula não modificou o pH ($p > 0,05$), e as formulações cosmeceúticas apresentaram um pH médio de 4,52 (Tabela 5.4). Esse valor está próximo ao descrito para o pH cutâneo que varia de 4,6 a 5,8 (LEONARDI; GASPAR; CAMPOS, 2002). Santos et al. (2017) e Ribeiro et al. (2013) relataram valores mais altos de pH para formulações para a área dos olhos com 0,5 e 1,0% de extrato de café verde (4,87 a 5,67) e formulações com 10% de óleo de borra de café e óleo de café verde (4,89 e 6,63), respectivamente.

Foi possível observar na análise de cor instrumental, que apesar das formulações não diferirem no croma ($p > 0,05$, C^* em torno de 24), mesmo com a adição de pigmento para mascarar a presença das microcápsulas, a FMO era um pouco mais clara (L^* de 66) e amarelada (h^* de 64) ($p \leq 0,05$) (Tabela 5.4). Imagens das duas formulações podem ser observadas na Figura 5.2.

A densidade das formulações foi de $0,99 \text{ g mL}^{-1}$. (Tabela 5.4). Valores semelhantes ($0,98$ a $1,00 \text{ g mL}^{-1}$) foram descritos por Santos et al. (2017) para formulações para a área dos olhos com 0,5 e 1,0% de extrato de café verde e Figueiredo; Martini; Michelin (2014) para fitocosmético contendo extrato de chá verde ($0,98$ a $1,01 \text{ g mL}^{-1}$).

A determinação da espalhabilidade é essencial em produtos destinadas à aplicação tópica, uma vez que está relacionada com a aplicação das formulações no local de ação (BORGHETTI; KNORST, 2006) e pode afetar a aceitação final. A espalhabilidade é definida como a força necessária para aplicar o produto na pele até que ocorra a total absorção (desaparecimento) do produto, estando diretamente relacionada à viscosidade (CZEPULA, 2006).

Tabela 5.4 – Caracterização das formulações cosmecêuticas.

Parâmetros		FB	FMO
pH ¹		4,52 ^a ± 0,07	4,52 ^a ± 0,08
Cor ¹	L*	65,41 ^b ± 0,13	66,38 ^a ± 0,06
	C*	23,80 ^a ± 0,09	23,99 ^a ± 0,10
	h*	60,89 ^b ± 0,23	64,33 ^a ± 0,26
Densidade (g mL ⁻¹) ¹		0,99 ^a ± 0,00	0,99 ^a ± 0,00
Espalhabilidade (mm ²) ^{1,3}		1689 ^a ± 184	1114 ^b ± 34
Textura ²	Firmeza (N)	0,83 ^a ± 0,03	0,77 ^b ± 0,03
	Coabilidade (N)	0,57 ^a ± 0,03	0,52 ^b ± 0,02
	Consistência (N s)	0,77 ^a ± 0,07	0,77 ^a ± 0,03
	Índice de Viscosidade (N s)	0,25 ^a ± 0,02	0,24 ^a ± 0,01

Triplicatas¹ ou sextuplicatas² seguidas do desvio padrão; Média seguidas de letras minúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre as amostras (Teste t, $p \leq 0,05$).

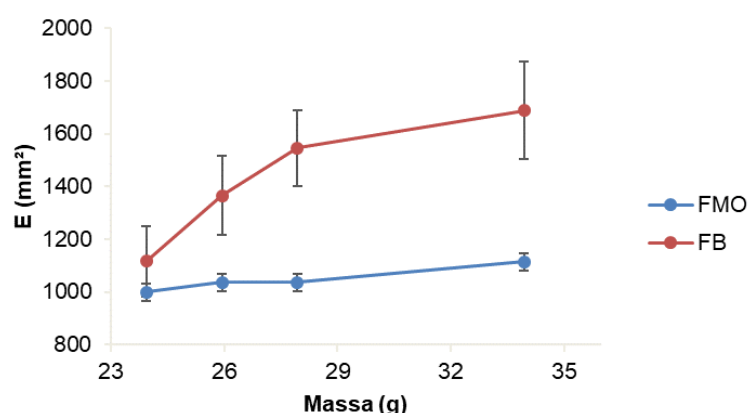
³Espalhabilidade calculada com massa de 33,94g.

Figura 5.2 – Imagens das formulações cosmecêuticas desenvolvidas: formulação base (FB) e formulação com microcápsulas de óleo de café (FMO).

A espalhabilidade das formulações diferiu tanto no valor final quanto no comportamento com a aplicação de pressão: FB mostrou maior espalhabilidade final ($p > 0,05$), mas foi necessária uma maior pressão (33,94 g), comparativamente a aplicada a FMO (25,94 g), para que ela atingisse a estabilidade (Tabela 5.4 e Figura 5.3). A menor espalhabilidade de FMO pode ser decorrente da presença das microcápsulas de óleo de café, que reduziu a homogeneidade da mistura dificultando o espalhamento.

Esses resultados foram concordantes com o descrito na literatura. Savian et al. (2011) reportaram um valor máximo de espalhabilidade em torno de 1600 mm² para emulsões contendo óleo de café verde avaliadas durante 90 dias de armazenamento a 20°C. Calixto; Campos (2017) relataram que a adição de ingredientes (extrato de raiz de chicória e filtro UV) a uma formulação de gel-creme reduziu o valor de espalhabilidade da base.

Figura 5.3 – Espalhabilidade das formulações cosmeceúticas. Média de triplicata; barras de erro: desvio padrão.



Uma textura adequada é uma das principais propriedades que os cosméticos devem apresentar para melhorar a aceitação do consumidor (PINTO et al., 2017). As formulações não se diferenciaram ($p > 0,05$) quanto a consistência e índice de viscosidade (0,77 N s e 0,25 N s, respectivamente). No entanto, FMO apresentou menores valores ($p \leq 0,05$) de firmeza (0,77 N) e coesividade (0,52 N) que FB (Tabela 5.4). Quando a microcápsula foi adicionada à formulação, a firmeza e a coesividade diminuiram, o que pode justificar a menor pressão necessária para espalhamento de FMO (Figura 5.2).

Comportamento semelhante foi reportado por Pinto et al. (2017), que observaram que o aumento da concentração de extrato de castanheira-portuguesa em géis resultou na diminuição da firmeza (de 0,554N para 0,288 N).

5.3.3 Análise Sensorial Das Formulações

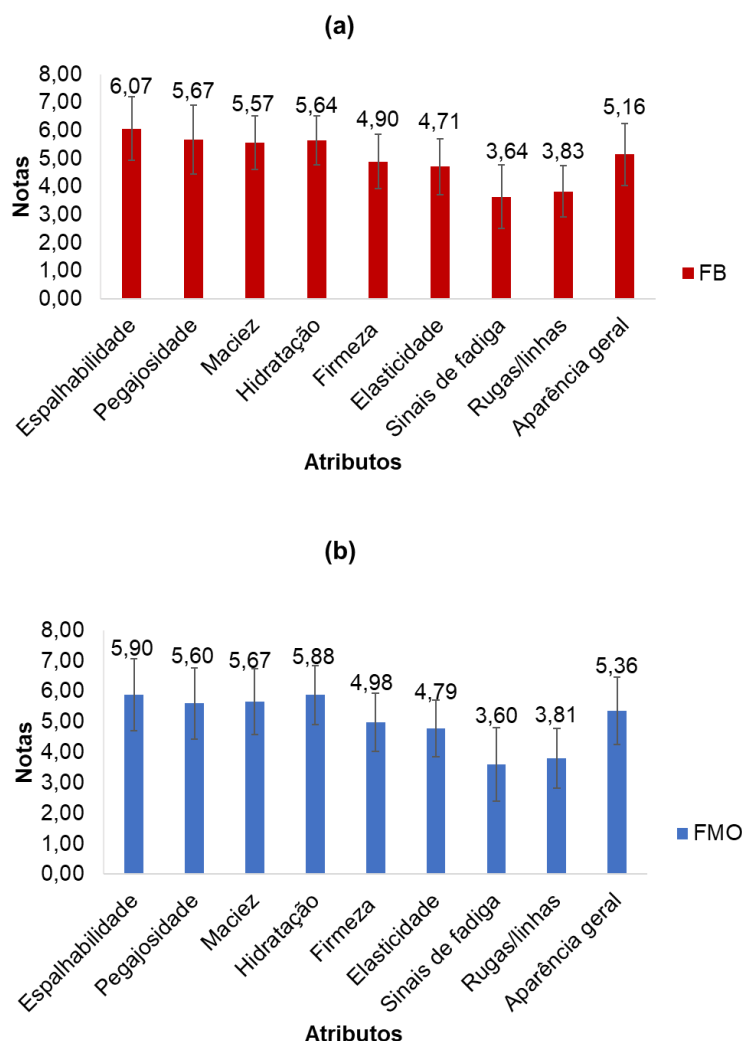
A análise dos resultados sensoriais após 28 dias de aplicação dos produtos mostrou que as avaliadoras não observaram diferença significativa ($p>0,05$) entre as formulações para os atributos avaliados (Figura 5.4). Alguns pontos que foram destacados como observações pela equipe serão reportados.

As formulações apresentaram notas médias de 6,0 e 5,6 (em escala de 7) para os atributos espalhabilidade e pegajosidade, respectivamente, indicando aprovação (gostou moderadamente) similar quanto a facilidade de aplicação das formulações (Figura 5.4, Anexo 1). Em relação a firmeza do produto, apenas duas avaliadoras (3% da equipe) relataram que os cremes pareciam estar mais firmes com o passar dos dias.

Na análise física, a formulação FB apresentou maior firmeza e espalhabilidade (Tabela 5.4). Na sensorial, quatorze avaliadoras (24%) reportaram que FB apresentava melhor espalhabilidade, sendo mais rápido e fácil de espalhar, com secagem mais rápida e menor pegajosidade, enquanto um menor número (5%) citou melhor espalhabilidade para FMO. Deve-se considerar, no entanto, que provavelmente o movimento de espalhar a formulação na pele até obter a absorção é mais enérgico que o empregado nos testes físicos empregados, levando a um rompimento mais efetivo das microcápsulas, o que poderia justificar não ter sido observada diferença sensorial significativa na aplicação das formulações.

Dos atributos com função de tratamento, destaca-se a percepção de aumento (de pouco a moderado) na maciez e hidratação (com notas médias de 5,6 e 5,8, respectivamente) e de um pequeno aumento da firmeza e elasticidade da pele (notas médias de 4,9 e 4,8, respectivamente) (Figura 5.4). Quinze avaliadoras (26 %) relataram que ambos os cremes proporcionaram melhora da maciez e hidratação da pele, com menor aparência de pele cansada, mas somente 5% destacaram maior firmeza e elasticidade (Figura 5.4).

Figura 5.4 – Resultados da avaliação sensorial das formulações cosmecêuticas. Valores médios de 58 avaliações; barras de erro: desvio padrão.



Alguns trabalhos na literatura avaliaram o efeito sensorial do uso de óleo de café em formulações cosméticas com relação à hidratação e percepção de oleosidade imediatamente após aplicação. Wagemaker et al. (2013), estudando formulação com 15 % de óleo de café verde, relataram que a maioria da equipe (19 avaliadoras) perceberam a pele suave e hidratada após a aplicação, mas descreveram a presença de película oleosa sobre a pele. Ribeiro et al. (2013) relataram que formulações com 10% de óleo de borra de café e óleo de café verde aumentaram a hidratação e oleosidade da pele (avaliadas por medidas físicas), e a formulação com óleo de borra de café (derivado de café torrado) foi melhor pontuada pela equipe de 10 avaliadoras quanto a textura, oleosidade e sensação na pele após aplicação. Ressalta-se, no entanto que esses produtos, por serem para uso no corpo, empregaram grande

quantidade de óleo diretamente na emulsão, sendo assim possível ser percebido o efeito imediatamente após a aplicação.

As notas médias para os atributos de sinais de fadiga e rugas/linhas de expressão (3,6 e 3,8, respectivamente) indicaram não ter sido percebida alteração ou uma redução muito pequena (Figura 5.4, Anexo 1). Nove avaliadoras (16 %) relataram diminuição dos sinais de fadiga e rugas/linhas de expressão; dentre essas algumas (9% da equipe) mencionaram ainda melhora na coloração e profundidade de olheiras. Um resultado interessante, é que um número pequeno de avaliadoras (3%) relatou que houve uma redução muito expressiva nas bolsas abaixo dos olhos com o uso do creme FMO, indicando que esse pode ser um parâmetro de avaliação a ser considerado em estudos futuros.

Quanto a aparência geral (nota média de 5,3), as avaliadoras relataram melhora pequena e similar com o uso das duas formulações (Figura 5.4, Anexo 1). Tendo em vista que apenas metade da equipe relatou empregar hidratante ou produtos antienvhecimento rotineiramente, muitas avaliadoras podem ter realmente ter verificado benefícios com o uso diário, independente da formulação.

Após a finalização do teste, 19 avaliadoras (33%) relataram ter preferido a FMO e 18 (31%) a FB, e 21 avaliadoras não tiveram ou preferiram não declarar preferência. Entre as avaliadoras que preferiram a FB, a justificativa para escolha foi igualmente dividida entre a maior facilidade na aplicação (melhor espalhabilidade e menor pegajosidade) (44%) e a percepção de benefícios a pele (redução dos sinais de fadiga e rugas, maior firmeza, hidratação e maciez) (44%) e 12% não informaram o motivo. Entre as avaliadoras que preferiram o FMO, foram mencionados como justificativa: redução dos sinais de fadiga e rugas, bolsas abaixo dos olhos e olheiras (58%); maior absorção, hidratação e maciez (21%); maior cremosidade do produto e brilho na pele (21%).

Dessa forma, para uma avaliação mais criteriosa dos benefícios da presença do óleo de café torrado na formulação para a área dos olhos, sugere-se estudos por períodos mais longos.

5.4 CONCLUSÃO

A adição das microcápsulas de óleo de café torrado permitiu incorporação de bioativos de interesse (diterpenos e ácidos graxos insaturados) sem afetar as características de pH, densidade, consistência e índice de viscosidade da formulação cosmecêutica. Observou-se nas avaliações físicas uma redução na espalhabilidade, firmeza e coesividade com a adição da microcápsula, mas o efeito na espalhabilidade e pegajosidade não foi percebido sensorialmente.

No período de uso estudado (28 dias), a percepção de benefícios da formulação com adição das microcápsulas de óleo (aumento na maciez, hidratação, firmeza, elasticidade, e aparência geral da pele e redução de sinais de fadiga e rugas/linhas de expressão) foi similar ao observado para uma formulação base.

A microcápsula de óleo de café torrado se mostrou um ingrediente viável para uso em produtos dermocosméticos, e com boa aceitação sensorial.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- ABEL, E. L.; HENDRIX, S. O.; MCNEELEY, S. G.; JOHNSON, K. C.; ROSENBERG, C. A.; MOSSAVAR-RAHMANI, Y.; VITOLINS, M.; KRUGER, M. Daily coffee consumption and prevalence of nonmelanoma skin cancer in Caucasian women. **European Journal of Cancer Prevention**, v. 16, n. 5, p. 446–452, 2007.
- BAE, E. K.; LEE, S. J. Microencapsulation of avocado oil by spray drying using whey protein and maltodextrin. **Journal of Microencapsulation**, v.25, n.8, 549–560, 2008.
- BAKRY, A. M.; ABBAS, S.; ALI, B.; MAJEED, H.; ABOUELWAFI, M. Y.; MOUSA, A.; LIANG, L. Microencapsulation of oils: a comprehensive review of benefits, techniques, and applications. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, n. 1, p. 143–182, 2016.
- BAREL, A.; PAYE, M.; MAIBACH, H. **Handbook of cosmetic science and technology**. New York: Marcel Dekke, 2001.
- BORGHETTI, G. S.; KNORST, M. T. Desenvolvimento e avaliação da estabilidade física de loções O/A contendo filtros solares. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 42, n. 4, p. 531-537, 2006.

BRASIL, Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Guia de controle de qualidade de produtos cosméticos - uma abordagem sobre os ensaios físicos e químicos**. 2^a ed. Brasília, 2007.

CALLIGARIS, S.; MUNARI, M.; ARRIGHETTI, G.; BARBA, L. Insights into the physicochemical properties of coffee oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 111, n. 12, p. 1270–1277, 2009.

CALIXTO, L. S.; CAMPOS, P. M. B. G. M. Physical–Mechanical characterization of cosmetic formulations and correlation between instrumental measurements and sensorial properties. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 39, p. 527–534, 2017.

CARVALHO, I. T.; ESTEVINHO, B. N.; SANTOS, L. Application of microencapsulated essential oils in cosmetic and personal healthcare products – a review. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 38, p. 109–119, 2016.

CASANOVA, F.; SANTOS, L. Encapsulation of cosmetic active ingredients for topical application-a review. **Journal of Microencapsulation**, v. 33, n. 1, p. 1–17, 2015.

CHIANG, H.-M.; LIN, T.-J.; CHIU, C.-Y.; CHANG, C.-W.; HSU, K.-C.; FAN, P.-C.; WEN, K.-C. Coffea arabica extract and its constituents prevent photoaging by suppressing MMPs expression and MAP kinase pathway. **Food and Chemical Toxicology**, v. 49, p. 309–318, 2011.

CZEPULA, A. I. S. **Desenvolvimento de preparações semi-sólidas contendo extrato de *Sphagneticola trilobata* (L.) pruski (*Acmela brasiliensis*, *Wedelia paludosa*) (ASTERACEAE) e avaliação da atividade anti-inflamatória tópica *in vivo***. 2006. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Centro de Ciências da Saúde, Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí, 2006.

DANGAREMBIZI, R.; CHIVANDI, E.; DAWOOD, S.; ERLWANGER, K.H.; GUNDIDZA, M.; MAGWA, M.L.; MUREDZI, P.; SAMIE, A. The fatty acid composition and physicochemical properties of the underutilised *Cassia abbreviata* seed oil. **Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 28, p.1005–1008, 2015

DEOTALE, S. M.; DUTTA, S.; MOSES, J. A.; ANANDHARAMAKRISHNAN, C. Coffee oil as a natural surfactant. **Food Chemistry**, v. 295, p. 180–188, 2019.

DIAS, R.C.E.; FARIA-MACHADO, A.F.; MERCADANTE, A.Z.; BRAGAGNOLO, N.; BENASSI, M.T. Roasting process affects the profile of diterpenes in coffee. **European Food Research and Technology**, v. 239, 961–970, 2014.

FARRIS, P. Idebenone, green tea, and Coffeeberry® extract: New and innovative antioxidants. **Dermatologic Therapy**, v. 20, n. 5, p. 322–329, 2007.

FIGUEIREDO, B. K.; MARTINI, P. C.; MICHELIN, D. C. Desenvolvimento e estabilidade preliminar de um fitocosmético contendo extrato de chá verde (*Camellia sinensis*) (L.) Kuntze (Theaceae). **Revista Brasileira de Farmácia**, v. 95, n.2, p. 770 – 788, 2014.

FRASCARELI, E. C.; SILVA, V. M.; TONON, R. V.; HUBINGER, M. D. Effect of process conditions on the microencapsulation of coffee oil by spray drying. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 3, p. 413–424, 2012a.

FRASCARELI, E. C.; SILVA, V. M.; TONON, R. V.; HUBINGER, M. D. Determination of critical storage conditions of coffee oil microcapsules by coupling water sorption

- isotherms and glass transition temperature. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 47, n. 5, p. 1044–1054, 2012b.
- FREIBERGER, E. B.; KAUFMANN, K. C.; BONA, E.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C.; LEIMANN, F. V.; GONÇALVES, O. H. Encapsulation of roasted coffee oil in biocompatible nanoparticles. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, n. 1, p. 381–389, 2015.
- GHARSALLAOUI, A.; ROUDAUT, G.; CHAMBIN, O.; VOILLEY, A.; SAUREL, R. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. **Food Research International**, v. 40, n. 9, p. 1107–1121, 2007.
- GETACHEW, A. T.; CHUN, B. S. Optimization of coffee oil flavor encapsulation using response surface methodology. **LWT - Food Science and Technology**, v. 70, p. 126–134, 2016.
- KALOUTA, K.; ELENI, P.; BOUKOUVALAS, C.; VASSILATOU, K.; KROKIDA, M. Dynamic mechanical analysis of novel cosmeceutical facial creams containing nano-encapsulated natural plant and fruit extracts. **Journal of Cosmetic Dermatology**, v. 00, p. 1–9, 2019.
- KIM, H. G.; HWANG, Y. P.; JEONG, H. G. Caveol blocks STAT3 phosphorylation and induces apoptosis in human lung adenocarcinoma A549 cells. **Toxicology Letters**, v. 187, p. 28–34, 2009.
- ISO. International Organization for Standardization. **ISO 5509: Animal and vegetable fats and oils: preparation of methyl esters of fatty acids**. London: International Organization for Standardization, 1978.
- LEONARDI, G. R.; GASPAR, L. R.; CAMPOS, P. M. B. G. M. Estudo da variação do pH da pele humana exposta à formulação cosmética acrescida ou não das vitaminas A, E ou de ceramida, por metodologia não invasiva. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, v. 77, n. 5, p. 563–569, 2002.
- MARTINS, I. M.; BARREIRO, M. F.; COELHO, M.; RODRIGUES, A. E. Microencapsulation of essential oils with biodegradable polymeric carriers for cosmetic applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 245, p. 191–200, 2014.
- MORI, A.L.B.; KALSCHNE, D.L.; FERRÃO, M.A.G.; FONSECA, A.F.A.; FERRÃO, R.G.; BENASSI, M.T. Diterpenes in *Coffea canephora*. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 52, p. 52-57, 2016.
- MURIEL, P.; ARAUZ, J. Fitoterapia Coffee and liver diseases. **Fitoterapia**, v. 81, n. 5, p. 297–305, 2010.
- NEWBURGER, A. E. Cosmeceuticals: myths and misconceptions. **Clinics in Dermatology**, v. 27, n. 5, p. 446–452, 2009.
- NORONHA, R. L. F. Análise sensorial de produtos cosméticos. In: LEONARDI, G. R.; SPERS, V. R. E. **Cosmetologia e empreendedorismo: perspectivas para a criação de novos negócios**. 1ªEd. Editora: Pharmabooks, 2015, p.289-311.
- NORONHA, R. L. F.; BRAGHETTO, C. P.; FERREIRA, L. D.; PASSOS, J. L. Comprovação de claims relacionados a benefícios sensoriais em produto de maquiagem. **Brazilian Journal of Food Technology**, p. 49–54, 2010.
- OLIVEIRA, A. L. DE; CRUZ, P. M.; EBERLIN, M. N.; CABRAL, F. A. Brazilian roasted coffee oil obtained by mechanical expelling: compositional analysis by GC-

- MS. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 4, p. 677–682, 2005.
- PINTO, D.; BRAGA, N.; RODRIGUES, F.; OLIVEIRA, M. B. P. P. Castanea sativa Bur: an undervalued by-product but a promising cosmetic ingredient. **Cosmetics**, v. 50, p. 1-15, 2017.
- REED, R. The definition of “cosmeceutical”. **Journal of the Society of Cosmetic Chemists**, v.13, p. 103-106, 1962.
- RIBEIRO, H.; MARTO, J.; RAPOSO, S.; AGAPITO, M.; ISAAC, V.; CHIARI, B. G.; LISBOA, P. F.; PAIVA, A.; BARREIROS, S.; SIMÕES, P. From coffee industry waste materials to skin-friendly products with improved skin fat levels. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 115, n. 3, p. 330–336, 2013.
- SANTOS, A. C. F.; KALSCHNE, D. L.; VIEGAS, M. C.; VANINI, L. S.; BENASSI, M. T.; LONNI, A. A. S. G. Desenvolvimento de uma formulação cosmeceutica para região dos olhos com extrato padronizado de café. **Visão Acadêmica**, v. 18, n. 3, p. 18–33, 2017.
- SAVIAN, A. L.; VARELLA, F. T.; ATHAYDE, M. L.; SILVA, C. D. B. Desenvolvimento e avaliação preliminar da estabilidade de emulsão não-iônica O/A contendo óleo de café verde como potencializador de fator de proteção. **Revista Brasileira de Farmácia**, v. 91, n. 2, p. 82–88, 2011.
- SILVERBERG, J. I.; PATEL, M.; BRODY, N.; JAGDEO, J. Caffeine protects human skin fibroblasts from acute reactive oxygen species-induced necrosis. **Journal of Drugs in Dermatology**, v. 11, n. 11, p. 1342–1346, 2012.
- STATSOFT. **STATISTICA for Windows: computer program manual**. Versão 7.1 Tulsa: Software Inc., 2006.
- TAI, A.; BIANCHINI, R.; JACHOWICZ, J. Texture analysis of cosmetic/pharmaceutical raw materials and formulations. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 36, p. 291-304, 2014.
- TAOFIQ, O.; HELENO, S. A.; CALHELHA, R. C.; FERNANDES, I. P.; ALVES, M. J.; BARROS, L.; GONZÁLEZ-PARAMÁS, A. M.; FERREIRA, I. C. F. R.; BARREIRO, M. F. Mushroom-based cosmeceutical ingredients: Microencapsulation and in vitro release profile. **Industrial Crops and Products**, v. 124, p. 44–52, 2018.
- THIES, C. Microencapsulation of flavors by complex coacervation. In: LAKKIS, J. M. (Ed.). **Encapsulation and Controlled Release: Technologies in Food Systems**. 1. ed. [s.l.] Blackwell Publishing, 2007. p. 149–170.
- WAGEMAKER, T. A. L.; CARVALHO, C. R. L.; MAIA, N. B.; BAGGIO, S. R.; GUERREIRO FILHO, O. Sun protection factor, content and composition of lipid fraction of green coffee beans. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 2, p. 469–473, 2011.
- WAGEMAKER, T. A. L.; ROSADO, C.; ANDRADE, I. P.; FERNANDES, A. S.; RIJO, P.; CAMPOS, P. M.; RODRIGUES, L. M. Evaluation of the sensory properties of a cosmetic formulation containing green coffee oil. **Biomedical and Biopharmaceutical Research**, v.10, n. 1, p.101-108, 2013

ANEXO 1 - Caderno de instrução de uso das formulações durante avaliação sensorial.

Avaliador:

Protocolo para aplicação do creme na área dos olhos

1. Lave e seque o rosto com uma toalha.

2. Com as mãos limpas, aplique o produto, usando o dedo anelar, em toda área ao redor dos olhos. Inicie pela parte interna da pálpebra superior com movimentos circulares e suaves (3x) até absorção. Procure aplicar sempre a mesma quantidade, aproximadamente um grão de arroz (use a colher para facilitar).



3. Você recebeu dois cremes, com indicação do olho em que devem ser aplicados, por favor certifique-se que está mantendo a ordem de aplicação

4. Aplique o creme **a noite durante 28 dias**. Você fará uma avaliação geral a cada sete dias de uso (veja definição de cada característica e escala). Para sua facilidade use o calendário abaixo para registrar que aplicou a cada dia e verificar o dia da avaliação. Se considerar conveniente registre com fotos no início e ao longo do uso.

Outubro 2019						
Seg	Ter	Qua	Qui	Sex	Sab	Dom
30	1	2	3	4	5	6
7	8	9	10	11	12	13
14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27
28	29	30	31	1	2	3

Característica	Definição	Avaliação
Espalhabilidade	Facilidade de esparramar/espalhar o produto sobre a pele	Visual e Toque
Pegajosidade	Intensidade com que o dedo adere a pele	Toque
Maciez	Sensação de suavidade da pele	Toque (deslize os dedos)
Hidratação	Sensação e aparência de pele hidratada	Visual e toque (deslize os dedos)
Firmeza	Grau de manutenção do tônus (rigidez) da pele, contrário de flacidez	Toque (estire a pele)
Elasticidade	Capacidade da pele de retornar rapidamente ao ponto inicial após sua distensão	Toque (estire a pele)
Sinais de Fadiga	Aparência de pele cansada	Visual
Rugas/linha de expressão	Presença de sulcos, depressões e linhas finas	Visual (profundidade e número)
Aparência Geral	Condições da pele em relação à hidratação, viço / luminosidade, rugas/linhas de expressão, oleosidade e sinais de fadiga*	Visual

*Obs.: Não é necessária a melhora de todas as características para considerar melhora da Aparência Geral.

Característica	Escala
----------------	--------

Espalhabilidade e pegajosidade	(1) desgostou muito
	(2) desgostou moderadamente
	(3) desgostou ligeiramente
	(4) não gostou / nem desgostou
	(5) gostou ligeiramente
	(6) gostou moderadamente
	(7) gostou muito
Maciez, hidratação, firmeza, elasticidade, sinais de fadiga, rugas/linhas de expressão	(1) diminuiu muito
	(2) diminuiu moderadamente
	(3) diminuiu um pouco
	(4) igual, não percebi alteração
	(5) aumentou um pouco
	(6) aumentou moderadamente
	(7) aumentou muito
Aparência geral	(1) piorou muito
	(2) piorou moderadamente
	(3) piorou um pouco
	(4) nem melhorou / nem piorou
	(5) melhorou um pouco
	(6) melhorou moderadamente
	(7) melhorou muito

Nota 4 (intermediária) é usada quando não se percebeu efeito ou a característica não é nem boa nem ruim.

No geral, notas mais baixas correspondem a pior característica/efeito percebido (1 a 3) e mais altas (5 a 7) a boa característica/ bom efeito.

Exceções: características de sinais de fadiga e rugas/linhas de expressão, onde é positivo que ocorra redução.

Avaliações: Marque uma nota para cada atributo de cada creme com base na instrução e escala.

7 ° dia

	Olho esquerdo	Olho direito
Espalhabilidade	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Pegajosidade	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Maciez	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Hidratação	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Firmeza	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Elasticidade	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Sinais de fadiga	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Rugas/linhas	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Aparência geral	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Comentário:		

14 ° dia

	Olho esquerdo	Olho direito
Espalhabilidade	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Pegajosidade	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Maciez	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Hidratação	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Firmeza	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Elasticidade	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Sinais de fadiga	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Rugas/linhas	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Aparência geral	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Comentário:		

Avaliações: Marque uma nota para cada atributo de cada creme com base na instrução e escala.

21 ° dia

	Olho esquerdo	Olho direito
Espalhabilidade	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7

Pegajosidade	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Maciez	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Hidratação	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Firmeza	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Elasticidade	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Sinais de fadiga	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Rugas/linhas	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Aparência geral	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Comentário:		

28 ° dia

	Olho esquerdo	Olho direito
Espalhabilidade	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Pegajosidade	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Maciez	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Hidratação	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Firmeza	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Elasticidade	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Sinais de fadiga	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Rugas/linhas	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Aparência geral	1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4 5 6 7
Comentário		

aceitação de duas formulações cosmeceúticas na forma de cremes com café para uso na área dos olhos. A sua participação é muito importante e você participará como integrante de uma equipe que vai receber e aplicar diariamente os cremes, e descrever as impressões quanto as funções de aplicação e tratamento dos produtos a cada 7 dias. A sessão será realizada em sua própria casa e você deverá aplicar a formulação durante 28 dias a noite. Gostaríamos de esclarecer que sua participação é voluntária, podendo recusar-se a participar, ou mesmo desistir a qualquer momento sem que isto acarrete qualquer ônus ou prejuízo pessoal. Ressalta-se ainda que as informações serão utilizadas somente para os fins desta pesquisa e serão tratadas com o mais absoluto sigilo e confidencialidade, de modo a preservar sua identidade. O benefício esperado é avaliar os cremes quanto ao seu efeito de uso durante esse período. Informamos que você não pagará nem será remunerado por sua participação, porém garantimos que todas as despesas decorrentes da pesquisa serão ressarcidas, quando devidas e decorrentes especificamente de sua participação no estudo. Os riscos na avaliação sensorial das formulações cosmeceúticas para a região dos olhos estão associados somente a pessoas que tenham restrição ao uso de cosméticos com café, pela sensibilidade ao café ou cafeína. No recrutamento foi oferecido o produto ao Senhor (a) para que usasse e verificasse se não tem qualquer problema alérgico antes de iniciar os testes, esse risco foi minimizado. Caso tenha dúvidas ou necessite de esclarecimentos pode nos contatar (Bruna Raquel Böger Hickmann, brunaraquel12@gmail.com e Prof^a Dr^a Marta de Toledo Benassi, martatb@uel.br, (43) 3371-5970), ou procurar o Comitê de Ética em Pesquisa Envolvendo Seres Humanos da Universidade Estadual de Londrina, Rodovia Celso Garcia Cid, Km 380 (PR 445), situado junto ao LABESC – Laboratório Escola, no Campus Universitário, telefone (43) 3371-5455.

**Termo de consentimento livre e esclarecido na forma de convite
para avaliadores de formulações cosmeceúticas**

Prezado(a) Senhor(a):

Gostaríamos de convidá-lo a participar da pesquisa “Emprego de óleo de café microencapsulado em produtos”, realizada no DCTA/UEL, Londrina-PR. O objetivo dessa etapa da pesquisa é avaliar algumas características e

CONCLUSÃO GERAL E CONSIDERAÇÕES

CONCLUSÃO

As microcápsulas produzidas por *spray drying* MSD e por coacervação complexa MCC apresentaram características diferenciadas decorrentes do método de encapsulação utilizado bem como do teor de óleo adicionado e dos materiais de parede. As MSD apresentaram baixo teor de óleo superficial e maiores valores de a_w , umidade, solubilidade e umidade na monocamada, cor mais clara e amarelada e formato esférico; as MCC se destacaram pelo maior teor de óleo encapsulado e maior eficiência de encapsulação, e por apresentar partículas de formato irregular, com maior diâmetro e densidade aparente, e de cor mais saturada.

Quanto a aplicação, os dois tipos de microcápsulas conferiram aroma de café, e uma percepção similar de intensidade de aroma durante o preparo de café solúvel, mas observou-se preferência pela bebida com MCC. A adição de microcápsulas MCC em formulação cosmecêuticas para a área dos olhos permitiu incorporação de bioativos de interesse (diterpenos e ácidos graxos insaturados) sem afetar as características físicas de pH, densidade, consistência e índice de viscosidade ou a percepção sensorial durante aplicação (espalhabilidade e pegajosidade) do produto. A formulação com MCC apresentou atividade antioxidante, efeito de proteção solar, e boa estabilidade, mas no período estudado (28 dias de uso diário), a percepção de benefícios dessa formulação (aumento na maciez, hidratação, firmeza, elasticidade, e aparência geral da pele e redução de sinais de fadiga e rugas/linhas de expressão) foi similar ao observado para uma formulação base.

As microcápsulas MSD e MCC se mostraram ingredientes com potencial para uso em produtos alimentícios e dermocosméticos, mas características específicas devem ser consideradas para opção por algum dos métodos de microencapsulação de óleo de café torrado.