



Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia de Alimentos

FERNANDO DE TOLEDO DELFINI

**MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO DA SEMENTE DO MARACUJÁ ATRAVÉS
DA SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO**

CAMPINAS

2016

FERNANDO DE TOLEDO DELFINI

**MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO DA SEMENTE DO MARACUJÁ ATRAVÉS
DA SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO**

Dissertação apresentada à Faculdade
de Engenharia de Alimentos da
Universidade Estadual de Campinas
como parte dos requisitos exigidos para
obtenção do título de Mestre em
Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Profa. Dra. Miriam Dupas Hubinger

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL
DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO
FERNANDO DE TOLEDO DELFINI E ORIENTADA PELA
PROFA. DRA. MIRIAM DUPAS HUBINGER

CAMPINAS

2016

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos
Claudia Aparecida Romano - CRB 8/5816

D378m Delfini, Fernando de Toledo, 1987-
Microencapsulação de óleo da semente de maracujá através da secagem por atomização / Fernando de Toledo Delfini. – Campinas, SP : [s.n.], 2016.

Orientador: Miriam Dupas Hubinger.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Microencapsulação. 2. Óleo. 3. Maracujá. 4. Spray drying. 5. Emulsões. I. Hubinger, Miriam Dupas. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Microencapsulation of passion fruit seed oil by spray drying

Palavras-chave em inglês:

Microencapsulation

Oil

Passion fruit

Spray drying

Emulsions

Área de concentração: Engenharia de Alimentos

Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora:

Miriam Dupas Hubinger [Orientador]

Renata Valeriano Tonon

Wanderley Pereira de Oliveira

Data de defesa: 20-05-2016

Programa de Pós-Graduação: Engenharia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Miriam Dupas Hubinger

Orientadora

Dra. Renata Valeriano Tonon

Membro titular – Embrapa Agroindústria de Alimentos

Prof. Dr. Wanderley Pereira de Oliveira

Membro titular – Faculdade de Ciências Farmacêuticas / USP

Prof. Dra. Florencia Cecilia Menegalli

Membro suplente – Faculdade de Engenharia de Alimentos / UNICAMP

Dra. Vania Regina Nicoletti Telis

Membro suplente – IBILCE / UNESP

Ata de defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

AGRADECIMENTOS

Eu gostaria de agradecer aos meus pais, Aldo e Mara, meu irmão, André, e minha irmã, Mariana, pelo apoio nas minhas decisões, amor, carinho, respeito e paciência durante a minha jornada. Aos meus cunhados, Lucas e Raquel, e a minha namorada Lígia, por estarem presentes na minha vida e torná-la mais agradável. A todos meus familiares (avós, tios e primos). A vocês, todo meu amor, respeito e gratidão.

À prof. Dra. Miriam Dupas Hubinger pela orientação, ensinamentos, conversas, paciência e desabafos sobre a vida durante a realização deste trabalho.

Aos meus colegas e amigos de laboratório Ana “Tutuca” Gabriela, Arthur “Tutu”, Renatinha, Vivian, Mari, Nirse, Eliana, Larissa, Camila, Paula, Fernanda, Carol, Carla e Vanessinha pela amizade, risadas e ajuda durante todo o tempo.

À banca, composta pelos professores Prof. Dra. Renata Valeriano Tonon, Prof. Dr. Wanderley Pereira de Oliveira, Prof. Dra. Florencia Cecilia Menegalli e Prof. Dra. Vania Regina Nicoletti Telis pelas valiosas críticas e sugestões na correção deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro através da concessão da minha bolsa de estudos.

À Unicamp e ao Departamento de Engenharia de Alimentos por possibilitar a complementação da minha formação acadêmica.

RESUMO

O óleo da semente de maracujá apresenta alto teor de ácidos graxos insaturados, possui coloração amarela, sabor agradável, odor suave e baixa estabilidade devido ao conteúdo de ácido linoléico (ω -6), de aproximadamente 69%. Nesse contexto, para aumentar a estabilidade oxidativa do óleo, teve-se como objetivo nesse trabalho produzir micropartículas de óleo da semente de maracujá pela secagem via atomização, usando os métodos de homogeneização por rotor-estator e ultrassom para produção de emulsões, com valor fixo de densidade energética. Como agentes encapsulantes foram utilizados goma arábica, maltodextrina, amido modificado Hicap[®] e proteína de soro de leite concentrada. As emulsões foram analisadas quanto à estabilidade, comportamento reológico, tamanho de gotas, microscopia ótica e potencial Zeta. Os diâmetros médios de gotas das emulsões variaram entre 2,15 e 3,10 μ m, e todas as emulsões demonstraram comportamento Newtoniano. Todas as emulsões compostas de material de parede puro foram estáveis, assim como todas as formulações homogeneizadas com o ultrassom. Apenas as formulações que usaram maltodextrina e o rotor-estator como método de homogeneização não apresentaram estabilidade cinética. A secagem foi feita via atomização, usando as temperaturas de ar de secagem de 150 e 180 °C. Em relação às propriedades das micropartículas, os pós produzidos tiveram umidade variando entre 1,40 e 4,41%, e atividade de água abaixo de 0,3. As maiores eficiências de encapsulação foram obtidas quando se utilizou o Hicap[®] como material de parede, com valores acima de 90%. Os diâmetros médios dos pós variaram entre 15 e 36,5 μ m. As micropartículas apresentaram variados tamanhos, com partículas murchas e partículas com superfície lisa, sem orifícios ou rachaduras, sendo que o Hicap[®] produziu as partículas com superfícies mais lisas. Os pós produzidos com Hicap[®] junto ao ultrassom apresentaram maior estabilidade oxidativa pelo método Rancimat.

ABSTRACT

Characterized by a yellow color, pleasant taste, soft odor and low stability due to the presence of linoleic acid (ω -6), of approximately 69%, the oil extracted from the passion fruit seed oil has a high content of unsaturated fatty acids. In this context, to enhance the oxidative stability of the oil, this study aimed the production of microparticles of passion fruit seed oil by spray drying using rotor-stator and ultrasound as methods of emulsification to produce emulsions with fixed value energy density. Gum arabic, maltodextrin, modified starch Hicap[®] and concentrated whey protein have been used as encapsulating agents. The emulsions were tested for stability, rheology, droplet sizes, optical microscopy and zeta potential. The average diameters of the emulsion droplets ranged between 2.15 and 3.10 micrometers and all emulsions showed Newtonian behavior. All emulsions consisting of pure wall material were stable, as well as all formulations homogenised with ultrasound. Only the formulations that used maltodextrin and the rotor-stator emulsification method have not showed kinetic stability. Drying was done via atomization, using drying air temperatures of 150 and 180 °C. Regarding properties of the microparticles, the powders that resulted from this experiment had moisture ranging between 1.40 and 4.41%, and a water activity below 0.3. The highest encapsulation efficiencies was obtained when the Hicap[®] was used as wall material, in amounts above 90%. The average diameters of the powders ranged between 15 and 36.5 micrometers. The microparticles exhibited varying sizes with withered particles and particles with smooth surface without holes or cracks, and the Hicap[®] produced particles with smoother surfaces. Powders produced with Hicap[®] and with the ultrasound showed higher oxidative stability by the Rancimat method.

LISTA DE FIGURAS:

Figura 1	Avaliação da estabilidade e separação de fases das emulsões após 24 horas. (A) MD:GA rotor-estator; (B) MD:HICAP [®] rotor-estator; (C) MD:WPC rotor-estator.....	50
Figura 2	Figura detalhada da avaliação da estabilidade e separação de fases das emulsões após 24 horas. (A) MD:GA rotor-estator; (B) MD:HICAP [®] rotor-estator; (C) MD:WPC rotor-estator.....	50
Figura 3	Curvas de escoamento (Tensão de Cisalhamento vs Taxa de deformação) das emulsões.....	54
Figura 4	Curvas de escoamento (Viscosidade vs Taxa de deformação) das emulsões.....	55
Figura 5	Distribuição do tamanho de gotas das emulsões homogeneizadas pelos métodos ultrassom e rotor-estator: (A) GA, (B) WPC. (C) HICAP [®]	61
Figura 6	Distribuição do tamanho de gotas das emulsões homogeneizadas pelos métodos ultrassom e rotor-estator: (A) MD:GA, (B) MD:WPC. (C) MD:HICAP [®]	62
Figura 7	Microscopia óptica das emulsões ampliada em 100x. (A) GA – Rotor-estator, (B) GA – Ultrassom, (C) MD:GA – Rotor-estator, (D) MD:GA – ultrassom.....	64
Figura 8	Microscopia óptica das emulsões ampliada em 100x. (A) WPC – Rotor-estator, (B) WPC – Ultrassom, (C) MD:WPC – Rotor-estator, (D) MD:WPC – ultrassom.....	65
Figura 9	Microscopia óptica das emulsões ampliada em 100x. (A) HICAP [®] – Rotor-estator, (B) HICAP [®] – Ultrassom, (C) MD:HICAP [®] – Rotor-estator, (D) MD:HICAP [®] – ultrassom.....	66
Figura 10	Distribuição do tamanho de partículas para as microcápsulas de goma arábica produzidas via <i>spray drying</i> com diferentes métodos de homogeneização e temperaturas de secagem. (A) rotor-estator e Tsec=150 °C; (B) rotor-estator e Tsec=180 °C; (C) ultrassom e Tsec=150°C; (D) ultrassom e Tsec=180 °C.....	83
Figura 11	Distribuição do tamanho de partículas para as microcápsulas de WPC produzidas via <i>spray drying</i> com diferentes métodos de homogeneização e temperaturas de secagem. (A) rotor-estator e Tsec=150 °C; (B) rotor-estator e Tsec=180 °C; (C) ultrassom e Tsec=150 °C; (D) ultrassom e Tsec=180 °C.....	84
Figura 12	Distribuição do tamanho de partículas para as microcápsulas de Hicap [®] produzidas via <i>spray drying</i> com diferentes métodos de homogeneização e temperaturas de secagem. (A) rotor-estator e Tsec=150 °C; (B) rotor-estator e Tsec=180 °C; (C) ultrassom e Tsec=150 °C; (D) ultrassom e Tsec=180 °C.....	85
Figura 13	Microestrutura externa das micropartículas. (A1) e (A2): GA homogeneizada com rotor-estator e temperatura de secagem de 150 °C. (B1) e (B2): GA homogeneizada com rotor-estator e temperatura de secagem de 180 °C.....	87
Figura 14	Microestrutura externa das micropartículas. (A1) e (A2): GA homogeneizada com ultrassom e temperatura de secagem de	88

	150 °C. (B1) e (B2): GA homogeneizada com ultrassom e temperatura de secagem de 180 °C.....	
Figura 15	Microestrutura externa das micropartículas. (A1) e (A2): Hicap® homogeneizado com rotor-estator e temperatura de secagem de 150 °C. (B1) e (B2): Hicap® homogeneizado com rotor-estator e temperatura de secagem de 180 °C.....	89
Figura 16	:Microestrutura externa das micropartículas. (A1) e (A2): Hicap® homogeneizado com ultrassom e temp. de secagem de 150 °C. (B1) e (B2): Hicap homogeneizado com ultrassom e temperatura de secagem de 180 °C.....	90
Figura 17	Microestrutura externa das micropartículas. (A1) e (A2): WPC homogeneizado com rotor-estator e temperatura de secagem de 150 °C. (B1) e (B2): WPC homogeneizado com rotor-estator e temperatura de secagem de 180 °C.....	91
Figura 18	Microestrutura externa das micropartículas. (A-1) e (A-2): WPC emulsificado com Ultrassom e Temperatura de secagem de 150 °C. (B-1) e (B-2): WPC emulsificado com Ultrassom e Temperatura de secagem de 180 °C.....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição em ácidos graxos do óleo da semente de maracujá.....	21
Tabela 2	Composição de ácidos graxos do óleo.....	35
Tabela 3	Relação dos ensaios e combinações de materiais de parede....	36
Tabela 4	Composição de Ácidos graxos do óleo da semente de maracujá	47
Tabela 5	Resultados do estudo da estabilidade das emulsões após 24 horas.....	48
Tabela 6	Parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados experimentais das emulsões ao modelo Newtoniano.....	51
Tabela 7	Parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados experimentais das emulsões ao modelo Lei da Potência.....	52
Tabela 8	Diâmetro médio superficial das gotas ($D_{3,2}$) em μm das emulsões.....	58
Tabela 9	Valores do Potencial Zeta (mV) para os materiais de parede puros.....	68
Tabela 10	Valores do Potencial Zeta (mV) para as emulsões homogeneizadas com rotor-estator e ultrassom.....	69
Tabela 11	Valores do pH das emulsões homogeneizadas pelos métodos de ultrassom e rotor-estator.....	69
Tabela 12	Eficiência de Microencapsulação das micropartículas produzidas pelos diferentes métodos de emulsificação e temperaturas de secagem.....	72
Tabela 13	Resultados da atividade de água das partículas obtidas por <i>spray drying</i>	76
Tabela 14	Resultados da umidade das partículas obtidas por Spray Drying.....	76
Tabela 15	Diâmetro médio de partículas para as micropartículas de diferentes materiais de parede.....	79
Tabela 16	Tempo de Indução (h) do óleo da semente de maracujá e das micropartículas compostas por HiCap® obtido pelo método Rancimat.....	95

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 4.2.2-1		39
Equação 4.2.2-2		39
Equação 4.2.2-3		39
Equação 4.2.2-4		39
Equação 4.2.3.1		40
Equação 4.2.3.2		41
Equação 4.2.3.3		41
Equação 4.2.3.4		42
Equação 4.2.5.1		44
Equação 4.2.5.3		45

SUMÁRIO:

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL.....	17
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 MARACUJÁ	18
3.2 ÓLEO DA SEMENTE DE MARACUJÁ	20
3.3 MICROENCAPSULAÇÃO	22
3.4 MATERIAL DE PAREDE.....	23
3.4.1 <i>Maltodextrina</i>	24
3.4.2 <i>Goma arábica</i>	25
3.4.3 <i>Proteína de soro de leite</i>	25
3.4.4 <i>Amido modificado</i>	26
3.5 <i>SPRAY DRYING</i>	26
3.6 EMULSÕES	29
3.7 HOMOGENEIZADORES	31
3.6.1 <i>Rotor-estator</i>	31
3.6.2 <i>Ultrassom</i>	31
3.8 OXIDAÇÃO LIPÍDICA.....	33
4 MATERIAL E MÉTODOS	35
4.1 MATERIAL	35
4.1.1 <i>Matéria-prima</i>	35
4.1.2 <i>Agentes encapsulantes</i>	35
4.2 MÉTODOS	37
4.2.1 <i>Caracterização do óleo da semente de maracujá</i>	37
4.2.2 <i>Formação das emulsões</i>	38
4.2.3 <i>Caracterização das emulsões</i>	40
4.2.3.1 <i>Estabilidade da emulsão</i>	40
4.2.3.2 <i>Reologia: Viscosidade da Emulsão</i>	41

4.2.3.3 Tamanho e distribuição do tamanho de gotas.....	41
4.2.3.4 Microscopia ótica das gotas de emulsão.....	42
4.2.3.5 Densidade de carga superficial dos materiais puros e das emulsões.....	42
4.2.4 Microencapsulação por spray drying.....	43
4.2.5 Caracterização do pó.....	43
4.2.5.1 Eficiência de encapsulação (E.E.).....	43
4.2.5.2 Atividade de água e umidade.....	44
4.2.5.3 Diâmetro médio das partículas.....	44
4.2.5.4 Microestrutura das partículas.....	45
4.2.5.5 Análise da estabilidade oxidativa.....	46
4.2.6 Análise Estatística.....	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
5.1 MATÉRIA-PRIMA.....	47
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA EMULSÃO.....	48
5.2.1 Estabilidade da emulsão.....	48
5.2.2 Reologia: Viscosidade da emulsão.....	51
5.2.3 Distribuição e tamanho de gotas da emulsão.....	57
5.2.4 Microscopia ótica das gotas de emulsão.....	63
5.2.5 Densidade de carga superficial dos materiais puros e das emulsões.....	68
5.3 PROCESSO DE SECAGEM.....	71
5.3.1 Caracterização das micropartículas.....	71
5.3.1.1 Eficiência de encapsulação (E.E.).....	71
5.3.1.2 Atividade de água e umidade.....	76
5.3.1.3 Diâmetro médio das partículas.....	78
5.3.1.4 Microestrutura das partículas.....	86
5.3.2 Análise da estabilidade oxidativa.....	94
6. CONCLUSÃO.....	97
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	98
8. BIBLIOGRAFIA:.....	99

1. INTRODUÇÃO

O aumento do consumo e procura por produtos naturais resultou no aumento da produção de frutas e sucos no Brasil. A produção de suco de maracujá resulta em grandes perdas de cascas e sementes, que apesar de ter grande potencial comercial, ainda não são exploradas industrialmente (OLIVEIRA; DAVANTEL; GIMENES, 2013). Segundo Oliveira et al (2002), os subprodutos do processamento do suco correspondem à cerca de 65-70% do peso do fruto e por não ter uma grande exploração industrial, acabam se tornando um grande problema de resíduo agroindustrial. Para Ferrari et al (2004), agregar valor aos subprodutos do processamento é de interesse econômico, ambiental, científico e tecnológico.

O óleo da semente do maracujá apresenta alto teor de ácidos graxos insaturados (87,54%) (FERRARI et al, 2004). Leonel et al (2000) estabeleceram a composição dos ácidos graxos em 55-66% do ácido linoleico (ω -6), 18-20% de ácido oleico, 10-14% de ácido palmítico e 0,8-1,0% de ácido linolênico (ω -3). Os ácidos graxos ω -3 e ω -6 desempenham funções na manutenção das membranas celulares, funções cerebrais e da transmissão de impulsos nervosos (Martin et al, 2006).

O óleo possui coloração amarela, sabor agradável, odor suave e apresenta como características médio índice de saponificação e ausência de produtos tóxicos, mas também apresenta baixa estabilidade devido ao grande conteúdo de ácido linoleico (ω -6) (COUTO, 1996; RUGGIBRO, 1987). Pode ser usado tanto na alimentação humana e animal, e principalmente na indústria de perfume e aromas (FERRARI et al, 2004;.KOBORI; JORGE, 2005). Na indústria cosmética, o óleo da semente de maracujá tem aplicação variada, sendo usado em cremes, xampus, loções e sabonetes. O ácido linoleico age no auxílio da restauração da camada lipídica da pele, conferindo emoliência e hidratação. Além disso, é encontrado no óleo a passiflorina, um alcaloide indólico que tem ação terapêutica como sedativo e antiespasmódico da musculatura lisa e que pode ser usado para intoxicações, como o alcoolismo e morfinomania (AZEVEDO, 2008). Por apresentar grande quantidade de antioxidantes, o óleo também pode ser usado na prevenção do envelhecimento precoce.

O alto conteúdo de ácidos graxos insaturados presente no óleo da semente de maracujá faz com o óleo possua uma baixa estabilidade oxidativa, o que limita a sua aplicação em diferentes produtos. Uma alternativa é a microencapsulação.

Gharsallaoui et al (2007) define microencapsulação como o processo no qual pequenas partículas ou gotas são cercadas por uma cobertura ou envolvidas em uma matriz homogênea ou heterogênea, para produzir partículas com propriedades vantajosas, como o mascaramento de sabores indesejáveis, melhoramento da capacidade de processamento de ingredientes, transformação de um líquido em pó e a possibilidade da liberação controlada do ativo encapsulado (GOUIN, 2004). As microcápsulas são pequenas partículas de diâmetro entre 1 e 1000µm (GHOSH, 2006), em que a parede externa tem como objetivos a proteção do núcleo contra fatores que possam causar sua deterioração (calor, luz e umidade), prevenir a interação prematura do material do núcleo com outros compostos, limitar a perda de voláteis e controlar a liberação sob condições desejadas (SHAHIDI; HAN, 1993). Os materiais de parede mais comumente usados na microencapsulação são carboidratos (gomos, amidos, celuloses, ciclodextrinas), proteínas (caseína, gelatina, proteína de soja, proteína de soro de leite), lipídios (ceras, parafinas, óleos) e polímeros sintéticos (MARTINS et al, 2014).

A microencapsulação por secagem em *spray-dryer* passa pelas etapas de preparação da dispersão ou emulsão, homogeneização e atomização dentro da câmara de secagem (DZIZAK, 1988). O uso do *Spray-dryer* é justificado por ser o método de secagem para microencapsulação com menor custo quando comparado com os demais métodos, com grande disponibilidade de equipamentos e que pode ser usado com uma grande variedade de materiais de parede (RISCH, 1995).

Para a secagem, a emulsão é alimentada no *spray-dryer*, onde é atomizada. É essencial que a emulsão formada seja estável e não seja quebrada, ou seja, não ocorra a separação das fases durante o processo de secagem. O objetivo principal da atomização é criar a maior superfície contato possível para a troca de calor e otimizar a transferência de massa e calor. As partículas atomizadas entram em contato com o ar, ocorrendo a evaporação da água, produzindo partículas secas (RISCH, 1995; THIES, 2001; GHARSALLAOUI et al, 2007).

Apesar da microencapsulação de óleos ser uma área com grande quantidade de publicações científicas, não há nenhum estudo sobre a microencapsulação do óleo da semente de maracujá. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi o estudo da microencapsulação do óleo da semente de maracujá por *spray drying*, avaliando a influência das condições de processo, das características das emulsões dos diferentes materiais de parede e dos métodos de emulsificação sobre as propriedades do pó e da estabilidade oxidativa do óleo microencapsulado.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo principal do trabalho foi a obtenção de micropartículas de óleo da semente do maracujá através da secagem por atomização, utilizando diferentes materiais de parede, temperaturas de secagem e métodos de homogeneização da emulsão.

2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar a composição em ácidos graxos livres do óleo da semente do maracujá;
- Avaliar e caracterizar as emulsões formadas por diferentes materiais de paredes (goma arábica, proteína de soro de leite, amido modificado e maltodextrina) em relação à estabilidade, viscosidade, tamanho de gotas, microscopia óptica e potencial Zeta;
- Comparar os métodos de emulsificação por rotor-estator e ultrassom mantendo um valor de densidade energética fixa para os processos de emulsificação;
- Avaliar e caracterizar os pós formados em relação à eficiência de microencapsulação, atividade de água, umidade, tamanho de partículas e microestrutura externa;
- Selecionar as quatro melhores formulações de micropartículas com maior eficiência de microencapsulação, para ser feito o estudo da estabilidade oxidativa do óleo da semente de maracujá;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Maracujá

Os maracujás pertencem à família *Passifloraceae*, da ordem *Passiflorales* (MEDINA et al, 1980), distribuídos nos trópicos e regiões temperadas quentes, principalmente América (CRONQUIST, 1981) e encontram condições excepcionais para seu cultivo em diversas regiões do Brasil. Segundo Sant`Anna et al (2001), são mais de 400 espécies, sendo a espécie mais frequentemente comercializada a *Passiflora edulis*.

O gênero *Passiflora* apresenta grande número de espécies, mas apenas uma minoria possui importância econômica devido à qualidade dos seus frutos. No Brasil, a família é representada por dois gêneros: *Dilkea* e *Passiflora*. (MEDINA et al, 1980).

Segundo Teixeira et al (1994), são produzidas comercialmente no Brasil duas espécies: *P. edullis* (maracujá-roxo) e sua variedade botânica *flavicarpa* (marucujá-amarelo). O maracujá-amarelo é o mais cultivado no país por ter maior produtividade, maior tamanho e peso, maior acidez total e suco mais ácido, maior resistência a doenças, maior quantidade de vitamina A, além de se adaptar melhor a regiões tropicais e subtropicais úmidas e de baixa altitude. O maracujá-roxo, apesar de menor cultivo, apresenta mais sabor e aroma, maior quantidade de ácido ascórbico, maior relação Brix/acidez e comporta-se melhor em terras altas e locais de clima mais ameno e temperado (MEDINA et al, 1980; TEIXEIRA et al, 1994).

O fruto é rico em vitamina A e C, cálcio e fósforo (FERRARI; COLUSSI; AYUB, 2004), além de ser uma boa fonte de beta-caroteno (FONSECA, 1969). O principal ácido no maracujá é o ácido cítrico (93 a 96% da acidez total), seguido do ácido málico (4 a 7%). Os compostos responsáveis pelo sabor e aroma característicos são o n-hexil butirato, etil caproato e etil-butirato (CZYHRINCIW, 1969).

Até a década de 1970, o Brasil não era listado como produtor do maracujá, mas foi a partir de meados da década de 1980 que a cultura adquiriu expressão econômica causada pelo aumento da demanda (RIZZI et al, 1998). Lima

(2001) constatou que o país representava 70% da produção mundial do maracujá em 2001, seguido do Equador (13%) e Colômbia (5%). Quase toda a produção de frutas frescas é absorvida no mercado interno brasileiro, sendo as exportações responsáveis por apenas 1,5% da produção. Entretanto, o suco concentrado (76% do total produzido) é exportado para Holanda, Estados Unidos, Alemanha, Porto Rico e Japão. (MELETTI, 2011)

Em 2012, a produção de maracujá no Brasil foi de 776.097 toneladas, em uma área de 57.848 hectares de produção. O Nordeste foi a maior região produtora (72%), seguido pelo Sudeste (15%). O Norte e o Centro-Oeste apresentaram produções próximas (6% e 4%, respectivamente). Entre os estados, a Bahia foi a maior produtora nacional (42% da produção brasileira), seguida pelo Ceará (23%) (IBGE, 2012).

O consumo ao natural da fruta fresca não era tão explorado devido ao sabor superconcentrado. A década de 1990 foi marcada pela valorização da fruta fresca, que resultou na mudança de hábito de consumo do maracujá (MELETTI, 2011). Ferraz & Lot (2006) observaram que atualmente 60% da produção é destinada ao mercado “in natura”, sendo o restante destinado ao processamento, principalmente para o suco.

Teixeira et al (1994) relatam que, por apresentar um sabor particular intenso e alta acidez, o maracujá se torna interessante para a fabricação de bebidas e sucos (integral concentrado, ao natural e congelado). A casca é eventualmente usada como ração animal; a pectina obtida a partir da casca e o óleo comestível obtido a partir da semente ainda não são extraídos em nível industrial e são descartados, mas é de interesse econômico, científico e tecnológico agregar valor a esses subprodutos (FERRARI; COLUSSI; AYUB, 2004; MALACRIDA; JORGE, 2012).

3.2 Óleo da semente de maracujá

Segundo Medina (1980), após a extração do suco, restam como subprodutos: as cascas (50% do peso total) e sementes (cerca de 13%). Coelho (2008) estima que o uso do material residual como geração de matéria-prima para novos produtos pode proporcionar um ganho econômico superior ao valor comercial do suco, expandindo assim a indústria, aumentando o número de empregos e diminuindo o descarte de resíduos, minimizando de forma direta a poluição ambiental.

As sementes são ricas em lipídios (24,5 g / 100 g), fibras (64,1 g / 100 g) e pequena quantidade de proteínas e carboidratos (CHAU; HUANG, 2003), sendo que o óleo apresenta características físicas e químicas semelhantes às do óleo de gergelim, soja e outros óleos vegetais (PRASAD, 1980).

O processo para obtenção do óleo a partir da semente consiste em: i) limpeza com água morna (60-70°C), ii) secagem à temperatura máxima de 70°C, iii) moagem, iv) laminação, v) cozimento (preaquecimento), vi) prensagem ou extração com solvente (MEDINA et al, 1980).

Ferrari et al (2004) extraíram o óleo da semente do maracujá *Passiflora edulis* com hexano em extrator tipo Soxhlet, com o solvente evaporado por evaporador rotativo, obtendo um percentual de 25,7% em massa do peso do farelo seco. Vieira (2006) também utilizou o hexano para a extração do óleo da semente do maracujá *Passiflora edulis* e obteve resultados bem próximos (25,6%). Lopes et al (2010) realizaram a extração com éter de petróleo 40-60°C em extrator de gordura, com solvente totalmente evaporado a vácuo, obtendo um percentual de 27,3-28,0% em massa do peso do farelo seco do maracujá.

O óleo das sementes de maracujá apresenta coloração amarela, sabor agradável e odor suave (MEDINA et al, 1980). Otagaki & Matsumoto (1958) afirmam que o coeficiente de digestibilidade do óleo de maracujá está ao redor de 98%, valor comparável ao óleo de algodão. Além disso, apresenta baixa acidez e baixo valor de peróxidos, que são relacionados com o desenvolvimento de reações oxidativas e hidrolíticas (MALACRIDA; JORGE, 2012). Porém, possui uma estabilidade menor que

o óleo de amendoim devido ao alto conteúdo de ácido linoleico, sendo facilmente suscetível à rancidez oxidativa. (MEDINA et al, 1980).

O alto teor de ácidos graxos insaturados e baixo teor de saturados são considerados ideais para um óleo comestível, ou mesmo para uso em cosméticos (MALACRIDA; JORGE, 2012).

Tabela 1: Composição em ácidos graxos do óleo da semente de maracujá

ÁCIDO GRAXO (%)	OLÉO DE SEMENTE DE MARACUJÁ
C14:0 (mirístico)	0,08
C16:0 (palmítico)	12,04
C18:0 (esterático)	nd
C18:1 (oléico)	18,06
C18:2 (linoléico)	68,79
C18:3 (linolênico)	0,69
Σ saturados	12,46
Σ insaturados	87,54

Fonte: FERRARI et al, 2004.

A vitamina E, nas formas α , β , γ e δ , pode ser encontrada em grande quantidade em lipídeos. Evidências recentes sugerem que ela impede ou minimiza os danos provocados pelos radicais livres associados com doenças específicas, incluindo o câncer, artrite, e catarata, e também aqueles causados pelo envelhecimento (MORRISEY et al, 1994; HEINONEN et al, 1998). A concentração de δ -tocoferol encontrado no óleo da semente de maracujá (278.70 mg/kg) é maior que a encontrada em óleos de amendoim (13.4 mg/kg), girassol (9.2 mg/kg) e canola (6.1 mg/kg) (MALACRIDA; JORGE, 2012; TUBEROSO et al, 2007).

3.3 Microencapsulação

Segundo Risch (1995), encapsulação é o processo em que um material ou uma mistura é revestido ou envolvido por outro material ou sistema. O material dentro da partícula pode ser referido como núcleo, fase interna ou recheio, e a fase externa pode ser denominada como casca, cobertura, material de parede ou membrana (GHARSALLAOUI et al, 2007).

O processo de encapsulação de componentes ativos se tornou atrativo nas últimas décadas, sendo adequado para compostos químicos, remédios, cosméticos e alimentos (FUCHS et al, 2006).

Na indústria de alimentos, a microencapsulação tem como objetivo a redução da reatividade e da taxa de evaporação do material de recheio com e para o ambiente externo, facilitar o manuseio e prevenir a agregação, converter líquido para a forma sólida, promover fácil mistura, proporcionar a liberação gradual do material ativo, mascarar sabor e aumentar a vida-de-prateleira do produto (BROWLIE, 2007; WILSON; SHAH, 2007)

O processo de microencapsulação permite que gotas ou partículas fiquem aprisionadas em um filme fino formado pelo material de parede, formando-se assim uma barreira entre o material ativo e os outros componentes do produto (GHARSALLAOUI et al, 2007).

A classificação das cápsulas é feita conforme o tamanho das partículas obtidas após o processamento. As cápsulas podem ser classificadas como nano ($<0,2\ \mu\text{m}$), micro ($0,2$ a $500\ \mu\text{m}$) ou macropartículas ($>500\ \mu\text{m}$) (RÉ, 1998).

Existem diferentes tipos de métodos para a produção de microcápsulas, mas, em geral, pode-se dividi-los em três grupos: *processos físico-químicos* (coacervação simples ou complexa e evaporação de emulsão-solvente), *processos químicos* (polimerização interfacial e inclusão molecular) e *processos físicos-mecânicos* (*spray drying*, *spray coating*, *spray chilling*, leite fluidizado e extrusão) (RÉ, 1998; JYOTHI et al, 2010).

Para Ré (1998), os principais fatores que devem ser levados em consideração para a obtenção de microcápsulas são o tipo de material de parede, concentração e natureza do material de núcleo, concentração e viscosidade da emulsão, tamanho de gotas da emulsão, temperatura do ar de entrada do secador e morfologia das cápsulas, sendo os parâmetros mais críticos o material de parede e a emulsificação, uma vez que eles estão diretamente relacionados com as características das microcápsulas secas, como a estabilidade, vida-de-prateleira e tamanho da partícula.

3.4 Material de parede

Para alimentos, o material de parede das microcápsulas tem como principais funções: i) a proteção do recheio do oxigênio, água e luz; ii) conversão de um líquido de difícil manuseio em pós prontos para ser incorporados em alimentos; iii) aumento do tempo de estocagem de um composto (THIES, 2001).

O material de parede deve ser de baixo custo, aprovado por agências regulatórias, ter propriedades de barreira adequadas e ser capaz de produzir micropartículas com boa eficiência. É importante ressaltar que, para a escolha do material de parede, deve-se levar em consideração que nenhum material fornece uma formação de parede perfeita e que a natureza do material pode ter efeito significativo no processo de encapsulação (THIES, 2001).

Gharsallaoui et al (2007) definem os critérios de escolha do material de parede baseados na solubilidade, massa molecular, difusividade, formação de filme, propriedade emulsificante e custo.

Os materiais de parede mais comuns e usados são carboidratos (gomas, amidos, celulosas, ciclodextrinas), proteínas (caseína, gelatina, proteína de soja, proteína de soro de leite), lipídios (ceras, parafinas, óleos) e polímeros sintéticos (MARTINS et al, 2014).

Para processos de secagem por atomização, a água é usada como dispersante da emulsão, e para isso o material de parede deve ter alta solubilidade

em água, boas propriedades de emulsão, formação de filme e baixa viscosidade em altas concentrações (GOUIN, 2004; REINECCIUS, 1988). Para a encapsulação de óleos e gorduras, é mais comum usar matrizes proteicas, já que proteínas apresentam excelente capacidade de emulsificação (REINECCIUS, 2001).

A seguir, apresenta-se uma breve descrição das propriedades dos principais materiais de parede utilizados no projeto.

3.4.1 Maltodextrina

Carboidratos são bons materiais de parede porque, em geral, apresentam baixa viscosidade em altas concentrações de sólidos e boa solubilidade, mas a grande maioria não apresenta propriedades interfaciais necessárias para alta eficiência de microencapsulação, e por isso eles são associados a outros materiais, como gomas e proteínas (GHARSALLAOUI et al, 2007).

Maltodextrinas são carboidratos formados a partir da hidrólise parcial do amido de milho, por ação de ácidos ou enzimas. Estão disponíveis em diferentes dextroses equivalentes (DE), que é uma medida do grau de hidrólise do amido, e são bons agentes encapsulantes por apresentarem boa solubilidade e baixa viscosidade, mesmo em altas concentrações de sólidos, e apresentam boas relações entre custo e eficiência (GHARSALLAOUI et al, 2007; APINTANAPONG; NOOMHORM, 2003; HOGAN et al, 2001). Segundo Kenyon (1995), maltodextrinas fornecem boa estabilidade oxidativa para encapsular óleos, mas apresentam baixa capacidade e estabilidade emulsificante por não apresentarem regiões hidrofóbicas que possam interagir com a fase óleo (SHEPERD; ROBERTSON; OFMAN, 2000) e baixa retenção de óleo. Além disso, a sua baixa capacidade de formação de filme a torna incapaz para a proteção de compostos voláteis durante a secagem com *spray dryer* (RAJA et al, 1989). Apesar dessa não proteção dos voláteis durante a secagem, maltodextrinas são capazes de proteger os ingredientes encapsulados da oxidação (RÉ, 1998).

3.4.2 Goma arábica

Gomas são usadas para microencapsulação devido à sua capacidade de formar filme e à sua boa estabilidade emulsificante, sendo a goma arábica (ou goma acácia) amplamente usada (GHARSALLAOUI et al, 2007). A goma arábica é uma goma natural exsudada de tronco e folhagens de árvores da família *Acácia*, é um polímero que consiste de ácido D-glucorônico, L-rhamnose, D-galactose e L-arabinose, e que conta com 2% de proteínas que são responsáveis pelas propriedades emulsificantes (THEVENET, 1988; DICKINSON, 2003;). Apresenta baixa viscosidade em soluções aquosas, produz emulsões estáveis com a maioria de óleos em uma ampla faixa de pH e forma um filme visível na interface do óleo (SHAHIDI, 1993; KENYON, 1995).

3.4.3 Proteína de soro de leite

Proteínas apresentam como características boa solubilidade em água e capacidade de formação de filmes, possuem capacidade de emulsificar e estabilizar gotas de emulsões (JAFARI et al, 2008). Uma grande quantidade de proteínas é usada como emulsificantes para alimentos, por naturalmente apresentar grandes proporções de grupos não polares e atividade surfactante (DICKINSON, 1992; DAMODARAN, 1996) e por causa de suas habilidades de adsorção em interface óleo-água (MOBIUS; MILLER, 1998). Segundo Gharsallaoui et al (2007), as proteínas mais comuns para encapsular alimentos através da secagem por atomização são a proteína do soro de leite, proteína de soja e gelatina.

A proteína do soro de leite apresenta propriedades que são desejadas para um material de parede, como a excelente capacidade de encapsulação, boa solubilidade, podendo ser usada para materiais de recheio voláteis e não voláteis. Em micropartículas obtidas por secagem por atomização, apresentam boa proteção contra a oxidação (AMRITA et al, 1996; LEE; ROSENBERG, 1999).

3.4.4 Amido modificado

Apesar de amplamente utilizados na indústria de alimentos, amidos nativos apresentam algumas desvantagens, como a insolubilidade em água fria e perda de viscosidade durante o processo, o que limita a sua aplicação. Essas limitações podem ser superadas através da sua modificação via meio físico (tratamento térmico, exposição a radiações), meio químico (reagentes específicos para alterar a estrutura das macromoléculas) e biotecnológico (processo enzimático) (YAN; ZHENG BIAO, 2010).

A modificação de amidos tem como objetivo a produção de novos amidos com características e propriedades que visam atender às exigências do processamento de alimentos.

Com a modificação química, é possível adicionar cadeias hidrofóbicas na molécula de amido que é natural e originalmente hidrofílica, fazendo com que o novo amido modificado produzido seja capaz de ser adsorvido na interface entre água e óleo, estabilizando uma emulsão (TRESCH et al, 2011).

Amidos emulsificantes, como é o caso do Hicap® 100, podem ser produzidos pela esterificação do amido com ácido n-octanil succinico sob condições alcalinas (TRUBIANO, 1986), de modo que a adição dos grupos hidrofóbicos resulta em uma molécula anfifílica, ou seja, uma molécula que possui parte hidrofílica e parte lipofílica, resultando em propriedades tensoativas (DOKÍC et al, 2008).

3.5 *Spray drying*

Segundo Ghosh (2006), com os objetivos de se adaptar aos materiais de parede e núcleos, e produzir partículas com diferentes tamanhos, espessuras e permeabilidade, diferentes métodos de microencapsulação foram desenvolvidos.

A secagem por atomização utilizando *spray dryer* é o método mais comum de microencapsulação de alimentos, por ser uma tecnologia estabelecida, ter grande disponibilidade de equipamentos, capacidade de produção, variedade de

encapsulados e ser o processo de encapsulação com menor custo de produção (THIES, 2001; RISCH, 1995). Apesar de o equipamento utilizar altas temperaturas, a rápida evaporação mantém baixa a temperatura das gotículas, tornando a técnica possível para produtos sensíveis ao calor, como produtos biológicos e farmacêuticos, sem afetar a qualidade final do produto (RÉ, 1998).

A primeira etapa no processo de microencapsulação é a dispersão do material de recheio na solução concentrada (35-60% em peso) de material de parede e formação da emulsão. É essencial que a emulsão formada seja estável e não seja quebrada antes ou durante a secagem por atomização. Em seguida, a emulsão é bombeada até o atomizador dentro da câmara de secagem com ar quente. O uso do atomizador tem como objetivo produzir a maior superfície possível de transferência de calor entre o ar e a solução que vai ser seca, otimizando a transferência de massa e calor. A emulsão e o ar quente são alimentados na câmara, onde ocorre a secagem das partículas e a formação do pó. Durante o contato entre o ar quente e a partícula, o calor é transferido do ar para o produto devido à diferença de temperatura, e a transferência de água ocorre no sentido oposto, do produto para o ar, devido à diferença na pressão de vapor. A secagem do produto ocorre em três etapas: i) logo após o contato entre o ar e o líquido, a transferência de calor resulta no abaixamento da temperatura da partícula até um valor constante (temperatura de bulbo úmido); ii) a evaporação da água ocorre em temperatura constante e na pressão de vapor de água parcial. A taxa de difusão de água do núcleo até a superfície da partícula é constante e igual à taxa de evaporação na superfície; iii) por fim, quando o conteúdo de água da partícula atinge um valor crítico, uma película seca é formada na superfície da partícula e a taxa de secagem diminui rapidamente e torna-se dependente da taxa de difusão de água através da casca formada. A secagem só chega ao fim quando o ar e a partícula atingem a mesma temperatura (THIES, 2001; GHARSALLAOUI et al, 2007).

Jafari et al (2008) listam quatro critérios que devem ser considerados, visando à otimização da obtenção de micropartículas por *spray drying*: propriedades do material de parede, características do material ativo, constituição da emulsão e condições de operação do secador do tipo *spray dryer*.

Para Liu, Zhou, Zeng & Ouyang (2004), os principais fatores que devem ser controlados para a otimização da secagem por atomização são as temperaturas de alimentação, de entrada e saída do ar. O uso de menores temperaturas de alimentação do ar resulta em aumento na viscosidade e tamanho das partículas. Já o aumento da temperatura do ar pode causar a volatilização ou degradação de compostos termossensíveis. Segundo Thies (2001), a temperatura inicial do ar deve ser a mais alta possível, sem que cause danos no ingrediente que vai ser encapsulado. Normalmente, ela é de 160-210 °C na entrada e de 80-90 °C na saída, enquanto a temperatura do pó no fim da secagem é de 40-50 °C (REINECCIUS, 1988).

3.6 Emulsões

Uma emulsão consiste de dois líquidos imiscíveis, com um dos líquidos disperso como partículas esféricas pequenas no outro. Sua estabilidade é referida como a capacidade de uma emulsão em resistir a mudanças de suas propriedades físico-químicas ao longo do tempo, e para promover a estabilização, geralmente são adicionados estabilizantes e emulsificantes. (DICKINSON, 1992; MCCLEMENTS, 2007).

Segundo McClements (2005), a emulsão pode ser classificada de acordo com a distribuição da fase dispersa na fase contínua. Um sistema que consiste de gotas de óleo dispersas em uma fase aquosa é chamado de emulsão óleo-em-água (O/A). Um sistema que consiste de gotas de água dispersas na fase óleo é chamado de emulsão água-em-óleo (A/O).

A emulsificação ocorre devido à deformação e rompimento das gotas, resultando no aumento da área superficial dessas gotas, onde, em seguida, ocorre a estabilização dessa recente interface por emulsificantes para evitar uma nova coalescência das novas gotas formadas. (FLOURY et al, 2004). As novas gotas tendem a se juntar devido à instabilidade termodinâmica e à cobertura incompleta da interface pelo emulsificante (MOHAN; NARSIMHAN, 1997). A instabilidade da emulsão pode se manifestar de diferentes formas, como a floculação, coalescência, cremeação e sedimentação.

A escolha do estabilizador apropriado para ser usado em uma emulsão é o principal ponto para o controle das propriedades físico-químicas e vida-de-prateleira de um produto. Além disso, as propriedades da emulsão podem ser controladas com variações do processo, como ordem da adição, homogeneização e temperatura (MCCLEMENTS, 2005).

O surfactante é adsorvido com o objetivo de criar uma interface para evitar a coalescência entre as novas gotas formadas. Porém, se o tempo de adsorção do surfactante é maior do que o tempo de colisão entre as gotas, a nova interface não será totalmente preenchida e levará a uma re-coalescência. Mesmo que se use uma maior quantidade de energia para a emulsificação, o

tamanho de gotas da emulsão será maior que o esperado, sendo esse fenômeno denominado de “*over-processing*” (JAFARI et al, 2008).

Algumas das propriedades da emulsão, como estabilidade, reologia, aparência, cor, textura e vida-de-prateleira dependem do tamanho da gota da emulsão e da distribuição de tamanho. O tamanho de gotas pode ser reduzido através do aumento da quantidade de energia fornecida durante a emulsificação (MCCLEMENTS, 2005; BECHER, 2001).

As emulsões são formadas pela mistura de dois líquidos imiscíveis através da homogeneização, que pode ser dividida em duas etapas: *homogeneização primária* (produção de uma emulsão diretamente a partir de líquidos imiscíveis) e *homogeneização secundária* (redução do tamanho de gotas já existentes da emulsão primária) (MCCLEMENTS, 2005). Segundo Jafari et al (2008), essa divisão no processo de homogeneização visa a maior eficiência na produção das emulsões.

Segundo Perrier-Cornet et al (2005), as emulsões podem ser produzidas por diferentes processos de homogeneização que influenciam diretamente na adsorção da proteína à interface, diâmetro de gota e estabilidade do sistema, gerando emulsões com diferentes propriedades físico-químicas e organolépticas.

A escolha do tipo de homogeneizador depende das condições de operação, das características do material que vai ser emulsificado e das propriedades finais desejadas na emulsão (MCCLEMENTS, 2010).

3.7 Homogeneizadores

A homogeneização na indústria de alimentos é alcançada com a aplicação de uma agitação mecânica intensa em uma mistura líquida, usando um dispositivo mecânico – homogeneizador – que pode ser um rotor-estator, uma válvula de alta pressão, microfluidizador ou ultrassom (MCCLEMENTS, 2005).

3.6.1 Rotor-estator

O homogeneizador do tipo Rotor-estator é amplamente usado em líquidos de média e alta viscosidade. A diminuição do tamanho das gotas ocorre pelo choque mecânico da emulsão com a parede devido à alta aceleração do fluido e também pela tensão do cisalhamento entre o rotor e o estator, que é gerada devido à alta rotação do rotor (BECHER, 2001; MCCLEMENTS, 2005).

Durante a homogeneização, os parâmetros que influenciam o tamanho das gotas são a potência do equipamento, tempo de residência que a emulsão é submetida ao equipamento, viscosidade da emulsão, design do equipamento, surfactantes usados, volume e proporção entre as duas fases que irão formar a emulsão (MAA; HSU, 1996a, 1996b).

3.6.2 Ultrassom

Segundo Chandrapala et al (2012), ultrassom pode ser definido como ondas sonoras além da frequência audível (em geral, > 20kHz). Na área de alimentos, o método tem sido usado para extração, processamento de carnes, cristalização, modificações funcionais, separação, desativação de microrganismos e emulsificação (ASHOKKUMAR, 2015).

É um método rápido, preciso, não destrutivo, não invasivo e quando comparado com outras técnicas, tem como vantagem a possibilidade de aplicação em sistemas opacos, concentrados e eletricamente não condutores (POVEY; MCCLEMENTS, 1989; WILLIAMS et al, 1990).

Em emulsões, o uso do ultrassom tem como vantagens a necessidade de uma quantidade menor de energia para se produzir uma emulsão do que usando os métodos tradicionais; emulsões mais estáveis; uso de menor quantidade de surfactantes; capacidade de produção de emulsões com tamanho de gotas pequeno e distribuição de tamanho estreita (CHANDRAPALA et al, 2012).

O uso do ultrassom pode ser dividido nas áreas de alta e baixa intensidade de energia. Em emulsões, usa-se a alta intensidade com os objetivos de emulsificar líquidos e dispersar aglomerados (BECHER, 2001). Embora o ultrassom tenha a capacidade de formar a emulsão a partir de duas fases separadas, a quebra da interface entre as duas fases requer uma grande quantidade de energia, sendo assim mais viável uma pré-emulsão antes da utilização do equipamento (CANSELIER et al, 2002).

Quando o ultrassom passa através de um líquido, a interação entre as ondas de ultrassom, líquido e gases dissolvidos leva a um fenômeno chamado de cavitação (CHANDRAPALA et al, 2012). A cavitação pode ser definida como o fenômeno que envolve a formação, crescimento e colapso de gases e bolhas de vapor devido à ação intensa de ondas de som (GRAY, 1963). Os colapsos dos gases e bolhas durante a cavitação causam ondas de choques poderosas que irradiam por toda a região, quebrando o líquido disperso (CANSELIER et al, 2002). A cavitação também gera forças físicas, como micro-jatos, cisalhamento, ondas de choque e turbulência (ASHOKKUMAR; MASON, 2007).

A emulsificação ocorre porque as grandes gotas de óleo são incorporadas na fase aquosa através da aceleração dos meios dispersos devido às ondas de ultrassom e, em seguida, essas gotas maiores são quebradas em gotas menores devido à cavitação (ABBAS et al, 2013).

3.8 Oxidação lipídica

Durante a oxidação lipídica, diversas reações de decomposição ocorrem simultaneamente e podem levar à formação de aldeídos, cetonas, álcoois e hidrocarbonetos que podem ser produtos voláteis e contribuir com o odor característico associado à oxidação de óleos e gorduras.

A oxidação é um dos maiores problemas na deterioração de lipídeos, uma vez pode resultar em mudanças de sabor, textura, valor nutricional, aparência, pode afetar a vida-de-prateleira do produto, além da produção de *off-flavours* e produtos de reação com potencial tóxico (CAMPO et al, 2011; FORSYTHE et al, 2008).

Em lipídeos insaturados, a oxidação ocorre nas estruturas dos ácidos graxos insaturados e pode ocorrer através da fotoxidação, autooxidação e oxidação catalisada por enzimas, sendo a autooxidação a mais comum em óleos e gorduras (SUN et al, 2011). Baseado na teoria dos radicais, Halbaut et al (1997) diz que a oxidação lipídica ocorre quando os radicais livres ($R\bullet$) de ácidos graxos insaturados entram em contato com o oxigênio, formando radicais de peróxidos ($ROO\bullet$) que se propagam em reação em cadeia com mais lipídios, levando à produção de hidroperóxidos ($ROOH$), os quais se decompõem rapidamente, gerando produtos da oxidação secundária.

Em emulsões, a oxidação lipídica ocorre mais rapidamente devido à maior área superficial que facilita as interações entre os lipídeos e agentes oxidantes presentes em água (WARHO; MCCLEMENTS; DECKER, 2011). Muitos fatores podem influenciar na reação de oxidação de lipídeos insaturados na fase oleosa, como: composição do ácido graxo, pH e composição iônica da fase aquosa, temperatura, área superficial, tipo e concentração de antioxidantes e pro-oxidantes, características das gotas e propriedades interfaciais da gota de emulsão (WARHO; MCCLEMENTS; DECKER, 2011; SUN et al, 2011).

A avaliação do estado de oxidação do lipídeo é importante para controlar e garantir a qualidade e estabilidade do produto. As análises de estabilidade oxidativa de tempo acelerado permitem estimar de forma rápida a

estabilidade oxidativa, uma vez que os fenômenos naturais de oxidação são processos lentos e que podem demorar um longo período, o que pode tornar as análises de tempo real inviável em alguns casos, como o controle de qualidade em nível industrial (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999).

O Rancimat é um método de análise de estabilidade de tempo acelerado que permite medir o índice de oxidação de lipídios. A estabilidade oxidativa é determinada pela passagem de ar através da amostra, com controle da temperatura, o que ajuda a rápida degradação do lipídeo em peróxidos, que são instáveis e são quebrados em produtos de oxidação secundária. Esses produtos são transportados pelo fluxo de ar a um reservatório de água deionizada, onde a volatilização e condensação em água faz com que aumente a condutividade, que está associada ao grau de oxidação (SUN et al, 2011; VERLEYEN; DYCK; ADAMS, 2005)

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

4.1.1 Matéria-prima

O óleo da semente do maracujá natural foi adquirido da empresa *Extrair Comércio de Óleos Naturais Ltda* (Bom Jesus do Itabapoana – RJ - Brasil). Segundo o fabricante, o óleo foi prensado a frio e filtrado. A composição de ácidos graxos foi fornecida pela empresa e segue na Tabela 2.

Tabela 2: Composição de ácidos graxos do óleo

Ácido Graxo	Resultado (%)
C14:0	0,07
C16:0	10,85
C16:1	0,18
C17:0	0,07
C18:0	2,93
C18:1	15,85
C18:2	69,46
C20:0	0,15
C18:3	0,4
C22:0	0,06

4.1.2 Agentes encapsulantes

Os materiais de parede utilizados usados foram: Maltodextrina 10 DE cedida pela empresa Cargill Brasil Ingredientes (São Paulo – Brasil), Goma Arábica (Instantgum BA) doada pela empresa Nexira (São Paulo – Brasil), proteína concentrada de soro de leite (WPC 80) fornecida pela empresa Alibra Ingredientes LTDA (Campinas – Brasil) e o amido modificado (HiCap® 100) doado pela empresa Ingredion Brasil Ingredientes Industriais Ltda (Mogi-Guaçu, Brasil).

Foram realizadas diferentes formulações combinando ou não os materiais de parede, conforme a Tabela 3.

Tabela 3: Relação dos ensaios e combinações de materiais de parede

FORMULAÇÃO	MATERIAIS DE PAREDE
1	Proteína de soro de leite (WPC 80)
2	Goma arábica (GA)
3	Amido modificado (HiCap® 100)
4	Maltodextrina 10DE : Proteína de soro de leite (WPC 80) (3:1 em massa)
5	Maltodextrina 10DE : Goma arábica (GA) (3:1 em massa)
6	Maltodextrina 10DE : Amido modificado (HiCap® 100) (3:1 em massa)

Como não há nenhum trabalho ou artigo publicado sobre a microencapsulação do óleo da semente de maracujá, esses materiais de parede foram selecionados para a composição das formulações por serem os mais estudados, de fácil aquisição e comumente usados na microencapsulação de óleos comestíveis.

4.2 MÉTODOS

O estudo da microencapsulação de óleo de semente de maracujá foi dividido em duas etapas: Na primeira etapa foi feita a caracterização do óleo de maracujá em ácidos graxos, caracterização das emulsões (estabilidade, tamanho de gotas, reologia e potencial Zeta) e a caracterização do pó (eficiência de encapsulação, atividade de água, umidade e distribuição do tamanho de partículas). Com base nos resultados e comparações obtidos na primeira etapa, foram selecionadas as quatro melhores formulações, que foram submetidas às análises de estabilidade oxidativa de tempo acelerado e microestrutura das partículas.

4.2.1 Caracterização do óleo da semente de maracujá

A caracterização do óleo da semente de maracujá em relação à composição lipídica em ácidos graxos foi feita através da análise de cromatografia gasosa de ésteres metílicos de ácidos graxos pela metodologia da AOCS (2004). Foi utilizado um Cromatógrafo Gasoso Capilar CGC 68650 Series GC System (Agilent, EUA), equipado com uma coluna capilar DB-23 (50% cianopropil) metilpolisiloxano, com dimensões de 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Agilent, EUA). A temperatura do forno foi mantida inicialmente a 110 °C, por 5 min, depois programada com rampa de 5°C/min até 215 °C, e depois mantida à temperatura de 215 °C, por 24 min; a temperatura do injetor foi de 250 °C; a temperatura do detector de 280 °C; o volume de injeção foi de 1 µl e o fluxo do gás de arraste (hélio) de 1 mL/min. Essa análise foi realizada, em duplicata, no Laboratório de Óleos e Gorduras da Faculdade de Engenharia de Alimentos/Unicamp.

4.2.2 Formação das emulsões

O preparo das emulsões foi feito pela dispersão dos materiais de parede em água destilada a 25 °C, com agitação durante 24 horas em temperatura ambiente para ocorrer a dissolução completa. A concentração de sólidos (material de parede e óleo da semente de maracujá) foi fixada em 30%, sendo 24% material de parede e 6% óleo (PARAMITA et al, 2010; MORTENSON; REINECCIUS, 2008; GARCIA, 2012). O óleo da semente de maracujá foi adicionado ao material de parede hidratado em uma concentração de 20% em relação aos sólidos totais.

Como um dos objetivos do trabalho foi a comparação entre diferentes métodos de homogeneização, foram utilizados dois métodos para cada uma das 6 formulações pre-estabelecidas: homogeneizador do tipo rotor-estator Ultra-Turrax e o Ultrassom.

Para a determinação e fixação da Densidade Energética (DE) foram feitos ensaios preliminares, usando o rotor-estator Ultra-turrax como método emulsificante, um volume fixo de 250 cm³ de emulsão e a goma arábica (GA) como material de parede das emulsões, uma vez que esse material de parede apresentou maior viscosidade e, conseqüentemente, maior dificuldade para ser homogeneizado. As emulsões foram homogeneizadas com variação do tempo e rotação do rotor-estator, com o objetivo de se obter uma emulsão estável e com o menor gasto energético.

Através desses testes, foi determinado que o tempo necessário de pré-homogeneização foi de 90 segundos (1,5 minutos) com uma rotação de 12.000 rpm; para a homogeneização com o rotor-estator, foram estabelecidos 120 segundos (2 minutos) com uma rotação de 16.000 rpm. Após a determinação do tempo e rotação do rotor-estator, a Densidade Energética foi calculada para poder determinar os parâmetros do ultrassom.

A densidade energética (DE) pode ser entendida como a quantidade de energia envolvida no processo por unidade de volume:

$$DE = \frac{P(W) \times t(s)}{V(cm^3)} \quad \text{Equação 4.2.2-1}$$

Para calcular a potência do rotor-estator, deve-se lembrar que a *potência rotacional* pode ser definida como:

$$P = \tau \times \omega \quad \text{Equação 4.2.2-2}$$

onde: **P** é a potência rotacional, **τ** é o torque e **ω** , a velocidade angular.

Sendo:

$$\omega = 2\pi \times RPS \quad \text{Equação 4.2.2-3}$$

onde: **ω** é a velocidade angular e **RPS** são as rotações por segundo.

Logo, com o rearranjo das equações 4.2.2-2 e 4.2.2-3:

$$P = \tau \times 2\pi \times RPS \quad \text{Equação 4.2.2-4}$$

O torque do rotor-estator usado nos cálculos foi determinado junto ao manual do fabricante que fornece os valores de torque em função da rotação utilizada. Para os valores de rotação de 16.000 rpm, o valor do torque do equipamento utilizado foi estabelecido em 0,18 kgfm. Com isso, foi encontrado um valor de $DE_{\text{rotor-estator}} = 144,6 \text{ J / cm}^3$.

Para o uso do ultrassom, a eficiência do equipamento foi fixada em 80% da potência (800W) e com o valor da densidade energética calculada e fixada anteriormente para o rotor-estator, foi encontrado o tempo necessário de emulsificação no ultrassom de $t = 50,2s$.

Dessa forma, a homogeneização das formulações foi dividida em duas partes:

I) *Homogeneização primária*: 250 mL de emulsão foram pré-homogeneizadas com o auxílio do homogeneizador do tipo rotor-estator (Ultra Turrax modelo MA-102, Marconi, Piracicaba, Brasil), com condições de agitação de 12.000 rpm por 1,5 minutos (90 segundos). A homogeneização primária foi feita em todas as 12 formulações.

II) *Homogeneização secundária*: como foram escolhidos dois métodos diferentes de homogeneização, os dois métodos foram usados para cada formulação.

II-1: *Rotor-estator*: 250 mL de emulsão foram homogeneizados com o auxílio do homogeneizador do tipo rotor-estator (Ultra Turrax modelo MA-102, Marconi, Piracicaba, Brasil), com condições de agitação de 16.000 rpm por 2 minutos.

II-2: *Ultrassom*: 250 mL de emulsão foram homogeneizadas com o auxílio da sonda ultrassônica e transdutor Unique Group, modelo DES500 (20 kHz, 800W, microponteira de titânio de 13 mm de diâmetro, densidade energética de $6,0272 \times 10^6$ W/m²), nas condições de 80% da potência do equipamento por um tempo de 50 segundos. A altura da sonda foi padronizada para 1,5 cm da superfície da emulsão para as formulações e foi usada um banho a 25 °C para evitar o aquecimento excessivo das emulsões.

4.2.3 Caracterização das emulsões

4.2.3.1 Estabilidade da emulsão

Após o preparo das emulsões, alíquotas de 25 mL de cada amostra foram transferidas para provetas graduadas de 50 mL, seladas, estocadas a temperatura ambiente por 48 horas, sendo o volume da fase aquosa quantificado nos intervalos de tempo de 15 min., 30 min., 1 hora, 2 horas, 4 horas e 24 horas após o preparo da emulsão. A estabilidade foi medida através da altura da fase superior, sendo o índice de cremeação (IC) descrito pela equação:

$$IC(\%) = \left(\frac{H}{H_0} \right) \times 100 \quad \text{Equação 4.2.3.1}$$

Onde: **H₀** representa a altura inicial da fase inferior e **H** representa a altura da fase superior após 24 horas.

4.2.3.2 Reologia: Viscosidade da Emulsão

A medida da viscosidade foi feita através da determinação das curvas de escoamento, utilizando um reômetro de tensão controlada (Physica MCR 301 Rheometer, Anton Paar, Ostfildern, Alemanha). As emulsões foram avaliadas após o preparo, em triplicata, à temperatura de 25 °C. As curvas de escoamento foram obtidas utilizando a geometria cone-placa de 60 mm e gap de 67 mm. Para eliminar possíveis efeitos de tixotropia, três curvas foram obtidas por amostra, sendo a primeira a uma taxa de deformação crescente de 0 a 300 s⁻¹ (subida 1), a segunda com taxa de deformação decrescente de 300 a 0 s⁻¹ (descida) e a terceira, a uma taxa de deformação crescente de 0 a 300 s⁻¹ (subida 2). As curvas de escoamento avaliadas foram correspondentes à subida 2. Os modelos para Fluidos Newtonianos (equação 4.2.3.2) e Lei da Potência (equação 4.2.3.3) foram utilizados para ajustar as curvas de escoamento. A viscosidade das amostras foi calculada como a relação entre a tensão (σ) e a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) obtidas.

$$\sigma = \mu \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Equação 4.2.3.2}$$

$$\sigma = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad \text{Equação 4.2.3.3}$$

Onde: μ é viscosidade; σ é a tensão; $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação; **k** é o índice de consistência e **n** o índice de comportamento do fluido.

4.2.3.3 Tamanho e distribuição do tamanho de gotas

Para a medida do diâmetro médio das gotas da emulsão foi utilizada a técnica de espalhamento de luz, através do equipamento de difração a laser Mastersizer, modelo Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd, Malvern,

Reino Unido). Essas medidas foram realizadas a 25 °C, logo após a homogeneização. Considerando que as gotas de óleo são perfeitamente esféricas, determinou-se o diâmetro superficial das gotas $d_{3,2}$, com base na relação área superficial – volume, apresentada pela Equação 4.3.3.4. O dispersante utilizado foi a água destilada.

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^n n_i d_i^2} \quad \text{Equação 4.2.3.4}$$

Onde: d_i é o diâmetro das partículas e n o número de partículas.

4.2.3.4 Microscopia ótica das gotas de emulsão

As amostras foram colocadas em lâminas, cobertas com lamínulas e visualizadas com aumentos de 100, 400 e 1000x, utilizando um microscópio ótico Carl Zeiss (modelo Axio Scope A1, Gottingen, Alemanha).

4.2.3.5 Densidade de carga superficial dos materiais puros e das emulsões

O potencial Zeta (ζ) consiste na relação entre direção e velocidade do movimento de gotas da emulsão ou dispersão, em um campo elétrico bem definido. As emulsões e os materiais de parede puros foram diluídos em água miliQ em uma concentração de 0,1% (v/v) para a faixa de detecção do equipamento, segundo adaptações da metodologia de Ogawa, Decker & McClements (2004). A densidade de carga superficial das gotas foi determinada através do medidor de potencial Zeta (ζ), utilizando uma câmara de medição de microeletroforese (ZetaSizer Nano-ZS, Malvern Instruments Ltda, Worcestershire, Reino Unido). Todas as medidas foram feitas em triplicata e temperatura ambiente.

4.2.4 Microencapsulação por *spray drying*

A secagem por atomização foi feita utilizando um secador laboratorial com sistema de atomização (mini *spray dryer*) marca Labplant UK Ltd, modelo SD 06 (Hunmanby, Reino Unido), que possui uma câmara de secagem de 215 mm × 500 mm e um bico atomizador do tipo duplo fluido, com orifício de 1,0 mm de diâmetro. A alimentação do secador foi realizada através de uma bomba peristáltica, com a vazão variável para até 35,3 mL/min. A temperatura de saída do ar foi monitorada, para observar sua variação em função dos parâmetros adotados na alimentação do secador e das características do produto final. A vazão do ar de secagem foi de 300 m³/h, com a pressão do ar comprimido de 4 bar e a vazão do ar comprimido de 1,7 m³/h. Foram utilizadas duas temperaturas de secagem de 150 e 180 °C. Para a temperatura de 150 °C, foram obtidas temperaturas de saída do ar de 80 ± 5 °C; para a temperatura de 180 °C, a temperatura de saída do ar foi de 90 ± 5 °C.

A vazão de alimentação foi fixada como a máxima vazão em que não ocorre gotejamento da emulsão na câmara de atomização, no valor de 11,6 mL/min.

4.2.5 Caracterização do pó

4.2.5.1 Eficiência de encapsulação (E.E.)

A eficiência da encapsulação foi determinada após a formação das partículas na secagem via atomização, onde a quantidade de óleo total foi considerada igual à quantidade de óleo inicial na emulsão, uma vez que o óleo da semente de maracujá é um óleo não volátil.

Para determinar a quantidade de óleo não encapsulado presente na superfície das partículas foi usado o método descrito por Bae e Lee (2008). Quinze mililitros de hexano foram adicionados a 1,5 g de pó em um frasco de

vidro com tampa, agitado em um agitador do tipo vórtex para extração do óleo livre, por dois minutos à temperatura ambiente. A mistura do solvente foi filtrada através de um filtro de papel Whatman número 1. O pó coletado no filtro foi “lavado” duas vezes com 20 mL de hexano. Em seguida, foi feita a evaporação do solvente a 60 °C até peso constante. A quantidade de óleo não microencapsulada foi determinada pela diferença de massa antes e depois da extração com hexano e a eficiência de encapsulação (*EE*) calculada a partir da Equação 4.2.5.1.

$$EE = \frac{(\text{Óleo}_{Total} - \text{Óleo}_{Superfície})}{\text{Óleo}_{Total}} \cdot 100 \quad \text{Equação 4.2.5.1}$$

Onde: **Óleo_{Total}** é a quantidade de óleo total e **Óleo_{Superfície}** é a quantidade de óleo na superfície das micropartículas.

4.2.5.2 Atividade de água e umidade

A atividade de água foi medida em um higrômetro digital Aqualab, modelo Series 3 TE (Decagon Devices Inc., Pulman, EUA), a 25 °C, em triplicata. A umidade foi determinada gravimetricamente, por secagem em estufa de circulação forçada a 105 °C. A análise foi realizada em triplicata usando 1 g da amostra, por replicata, que foi levada a estufa até atingir peso constante (AOAC, 1997).

4.2.5.3 Diâmetro médio das partículas

O diâmetro médio das partículas foi determinado por um analisador de tamanho de partículas por difração a laser Mastersizer, modelo Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd, Malvern, Reino Unido). O diâmetro médio foi determinado baseando-se no diâmetro médio de uma esfera de mesmo volume,

diâmetro de De Brouckere $D_{4,3}$, apresentado na **Equação 4.2.5.3**. As amostras foram analisadas em triplicata, por via úmida, com dispersão em etanol 99,5%.

$$d_{43} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i^4}{\sum_{i=1}^n n_i d_i^3} \quad \text{Equação 4.2.5.3}$$

Onde d_i é o diâmetro das partículas e n_i é o número de partículas.

4.2.5.4 Microestrutura das partículas

Análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas de acordo com os procedimentos descritos por Rosemberg e Young (1993). As amostras foram fixadas em porta-espécimes metálicos (*stubs*) de 12 mm de diâmetro e 10 mm de altura, através do uso de uma fita adesiva dupla face convencional. Uma vez que as amostras analisadas não são metálicas, foi necessário realizar uma metalização (*sputtering*), cobrindo-as com uma fina camada de ouro para evitar o efeito de agitação (*charging up*) durante a observação no microscópio eletrônico. Assim, as amostras foram recobertas, utilizando-se o processo de evaporação de ouro a vácuo em um aparelho metalizador Sputter Coater Polaron, modelo SC7620 (VG Microtech, Uckfiel, Inglaterra) à taxa de recobrimento de 0,51 Å/s, por 180 segundos, com corrente de 3 mA e 1 Volt. As amostras metalizadas foram mantidas em um suporte fechado, dentro de um dessecador, até o momento da observação no microscópio eletrônico de varredura LEO 440i, modelo EDS 6070 (LEO Electron Microscopy Ltd., Cambridge, Inglaterra), operando com 15 kV e corrente do feixe igual a 150 pA. A aquisição das imagens foi realizada pelo LEO software, versão 3.01.

4.2.5.5 Análise da estabilidade oxidativa

Para as análises de oxidação foram escolhidas as quatro amostras que apresentaram as melhores eficiências de encapsulação.

O método Rancimat é amplamente aceito para a determinação da estabilidade à oxidação de gorduras e óleos e também pode ser utilizado para determinar a estabilidade à oxidação de sólidos que contêm gorduras ou óleos. Os produtos voláteis da oxidação do óleo da semente do maracujá foram avaliados de acordo com o tempo de indução mensurado pela condutividade proporcionada pelos produtos formados durante a oxidação. O sistema permite avaliar o período de indução da curva $K=f(t)$, onde K é a condutividade expressa em $\mu\text{S/cm}$ e o tempo em horas (t). O tempo de indução é definido pelo tempo necessário para atingir o ponto de inflexão na curva, o qual é calculado pela intersecção da reta tangente à curva projetada ao longo do eixo do tempo. As análises foram realizadas no equipamento Biodiesel Rancimat 873 (Metrohm, Herisau, Switzerland) em duplicata, utilizando-se cerca de 2 gramas de amostra (micropartículas e óleo de semente de maracujá), para cada tratamento. A temperatura utilizada foi de 120 °C e o fluxo de ar foi de 20 litros/hora. Essa análise foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química/Unicamp.

4.2.6 Análise Estatística

Os resultados obtidos nas análises realizadas nas emulsões e nas micropartículas foram submetidos a um teste de diferença de médias (Teste de Tukey), utilizando-se o software Statistica 7.0 (Statsoft, Tulsa, EUA), $p \leq 0,05$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Matéria-prima

O resultado da composição em ácidos graxos do óleo da semente de maracujá está apresentado na Tabela 4.

Tabela 4: Composição de Ácidos Graxos do Óleo da Semente do Maracujá.

Ácido Graxo	Resultado (%)
C14:0	0,09
C15:0	0,05
C16:0	11,25
C16:1	0,21
C17:0	0,07
C17:1	0,05
C18:0	3,09
C18:1	17,06
C18:2	67,17
C18:3	0,41
C20:0	0,21
C20:1	0,13
C22:0	0,08

Os dados da Tabela 4 indicam que o óleo da semente de maracujá apresenta uma grande quantidade de ácidos graxos insaturados (85,03%), predominando o ácido graxo linoleico (C18:2) com 67,17%, seguidos pelo oleico (C18:1) com 17,06%, palmítico (C16:0) com 11,25% e esteárico (C18:0) com 3,09%.

A composição e os valores percentuais de ácidos graxos do óleo da semente de maracujá estão bem próximos dos resultados apresentados pelo fabricante (Tabela 1) e também por Ferrari, Colussi & Ayub (2004) e Lopes et al (2010).

5.2 Caracterização da emulsão

5.2.1 Estabilidade da emulsão

O processo de produção de microcápsulas por *spray drying* durou aproximadamente 45 minutos e era essencial que durante esse período a emulsão se apresentasse estável, sem separação de fases. Foi observado que todas as formulações estudadas se apresentaram estáveis durante as 4 primeiras horas após a homogeneização. Visando estudar melhor a estabilidade e comportamento das emulsões, foi feita uma nova análise da estabilidade após 24 horas da sua emulsificação. Os resultados da separação de fases estão representados na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados do estudo da estabilidade das emulsões após 24 horas

SEPARAÇÃO DE FASES DAS EMULSÕES EM FUNÇÃO DO TEMPO (%)		
MÉTODO DE HOMOGENEIZAÇÃO	FORMULAÇÃO	24 horas
ROTOR ESTATOR	GA	0 ^d
	WPC	0 ^d
	HICAP®	0 ^d
	MD:GA	5,61±0,64 ^c
	MD:WPC	56,97±3,68 ^a
	MD:HICAP®	10,34±0,93 ^b
ULTRASSOM	GA	0 ^d
	WPC	0 ^d
	HICAP®	0 ^d
	MD:GA	0 ^d
	MD:WPC	0 ^d
	MD:HICAP®	0 ^d

Letras minúsculas: comparação entre a estabilidade das emulsões da mesma coluna. Letras iguais são tratamentos estatisticamente iguais a $p \leq 0,05$. Sendo: GA: goma arábica; WPC: concentrado proteico de leite. MD: maltodextrina;

Todas as emulsões que foram homogeneizadas pelo ultrassom apresentaram-se estáveis durante 24 horas. Isso pode ser justificado pelo fato de o uso do ultrassom na emulsificação resulta em um diâmetro médio de gotas

menor do que quando comparado com o rotor-estator, incorrendo em uma maior estabilidade da emulsão.

Todas as formulações de materiais de parede combinados com maltodextrina e que foram homogeneizadas pelo rotor-estator apresentaram instabilidade cinética. Para as combinações MD:GA e MD:HICAP® houve cremeação, como pode ser observado na Figura 1-A (MD:GA) e 1-B (MD:HICAP®). Já para a formulação MD:WPC (Figura 1-C), houve uma separação de fases. Entre essas formulações, a que apresentou melhor resultado de estabilidade foi a combinação MD:GA, com o índice de estabilidade de 5,6%.

A instabilidade das formulações de MD homogeneizadas pelo rotor-estator pode ser justificada pelo maior tamanho de gotas produzido com o rotor-estator, aliado com o fato de que a MD não possui propriedades emulsificantes e estava em maior proporção (3:1 em massa).

Foi observado que, durante a homogeneização com o rotor-estator, as formulações que continham WPC apresentaram formação de espuma. Isso pode ser explicado porque proteínas, apesar de serem fortemente adsorvidas na interface ar-água devido às suas regiões hidrofóbicas de origem de resíduos de aminoácidos, têm capacidade de formar espumas através da incorporação de ar (BALS & KULOZIK, 2003; MURRAY, 2007).

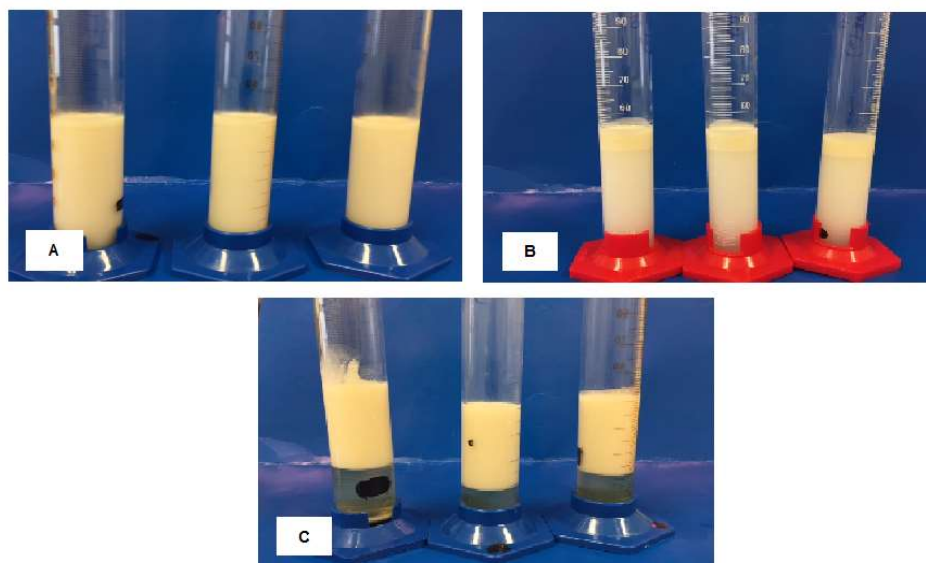


Figura 1: Avaliação da estabilidade e separação de fases das emulsões após 24 horas. (A) MD:GA rotor-estator; (B) MD:HICAP® rotor-estator; (C) MD:WPC rotor-estator.

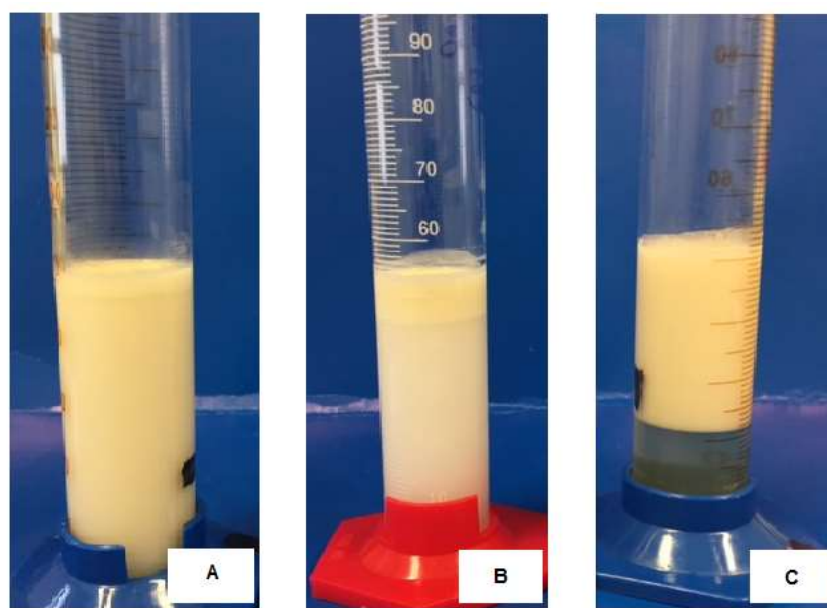


Figura 2: Figura detalhada da avaliação da estabilidade e separação de fases das emulsões após 24 horas. (A) MD:GA rotor-estator; (B) MD:HICAP® rotor-estator; (C) MD:WPC rotor-estator.

5.2.2 Reologia: Viscosidade da emulsão

Os dados experimentais obtidos através das curvas de escoamento foram ajustados de acordo com os modelos Newtoniano e Lei da Potência. Os valores obtidos para os parâmetros estão descritos nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 6: Parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados experimentais das emulsões ao modelo Newtoniano

EMULSÃO	NEWTONIANO	
	μ (Pa.s)	R^2 (%)
GA ROTOR-ESTATOR	$0,077 \pm 0,004^b$	99,99
GA ULTRASSOM	$0,089 \pm 0,000^a$	99,99
WPC ROTOR-ESTATOR	$0,020 \pm 0,001^{c,d}$	99,9
WPC ULTRASSOM	$0,018 \pm 0,000^{d,e}$	99,96
HICAP® ROTOR-ESTATOR	$0,014 \pm 0,000^f$	99,97
HICAP® ULTRASSOM	$0,015 \pm 0,000^{e,f}$	99,96
MD:GA ROTOR-ESTATOR	$0,024 \pm 0,000^c$	99,99
MD:GA ULTRASSOM	$0,023 \pm 0,000^c$	99,98
MD:WPC ROTOR-ESTATOR	$0,011 \pm 0,000^f$	99,81
MD:WPC ULTRASSOM	$0,020 \pm 0,000^{c,d}$	99,73
MD:HICAP® ROTOR-ESTATOR	$0,012 \pm 0,000^f$	99,97
MD:HICAP® ULTRASSOM	$0,012 \pm 0,000^f$	99,96

onde: μ corresponde à viscosidade (Pa.s); R^2 corresponde ao coeficiente de determinação. Letras minúsculas: comparação entre μ das emulsões de mesma coluna. Letras iguais são tratamentos estatisticamente iguais a $p \leq 0,05$. Sendo: GA: goma arábica; WPC: concentrado proteico de leite. MD: maltodextrina;

Tabela 7: Parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados experimentais das emulsões ao modelo Lei da Potência

EMULSÃO	LEI DA POTÊNCIA		
	k (Pa.s ^k)	n	R^2 (%)
GA ROTOR-ESTATOR	0,081±0,003 ^b	0,991±0,003 ^a	99,99
GA ULTRASSOM	0,094±0,000 ^a	0,988±0,001 ^{a,b}	99,99
WPC ROTOR-ESTATOR	0,025±0,001 ^c	0,955±0,004 ^f	99,99
WPC ULTRASSOM	0,021±0,000 ^{d,e}	0,971±0,002 ^e	99,99
HICAP ROTOR-ESTATOR	0,016±0,000 ^{f,g}	0,981±0,002 ^{b,c,d}	99,99
HICAP ULTRASSOM	0,018±0,000 ^{e,f}	0,975±0,001 ^{d,e}	99,99
MD:GA ROTOR-ESTATOR	0,025±0,001 ^c	0,989±0,007 ^{a,b,c}	99,99
MD:GA ULTRASSOM	0,025±0,000 ^{c,d}	0,982±0,001 ^{b,c,d}	99,99
MD:WPC ROTOR-ESTATOR	0,015±0,001 ^{f,g}	0,941±0,002 ^g	99,98
MD:WPC ULTRASSOM	0,029±0,001 ^c	0,928±0,005 ^h	99,99
MD:HICAP ROTOR-ESTATOR	0,013±0,000 ^g	0,983±0,002 ^{a,b,c,d}	99,98
MD:HICAP ULTRASSOM	0,014±0,000 ^g	0,977±0,001 ^{c,d,e}	99,98

Onde: **k** corresponde ao índice de consistência (Pa.sⁿ), **n** corresponde ao índice de comportamento e **R²** corresponde ao coeficiente de determinação. Letras minúsculas: comparação entre μ ou k das emulsões de mesma coluna. Letras iguais são tratamentos estatisticamente iguais a $p \leq 0,05$. Sendo: GA: goma arábica; WPC: concentrado proteico de leite. MD: maltodextrina;

Conforme pode ser observado nas Tabela 6 e 7, os dados experimentais para as diferentes formulações apresentaram bons ajustes para os modelos Newtoniano e da Lei da Potência, com valores de R^2 superiores à 99%. Como os valores de n para o modelo da Lei da Potência foram próximos de 1, todas as formulações foram consideradas Flúidos Newtonianos.

As Figuras 3 e 4 representam as curvas de escoamento tensão *versus* taxa de deformação e viscosidade *versus* taxa de deformação, respectivamente, relativas à terceira subida.

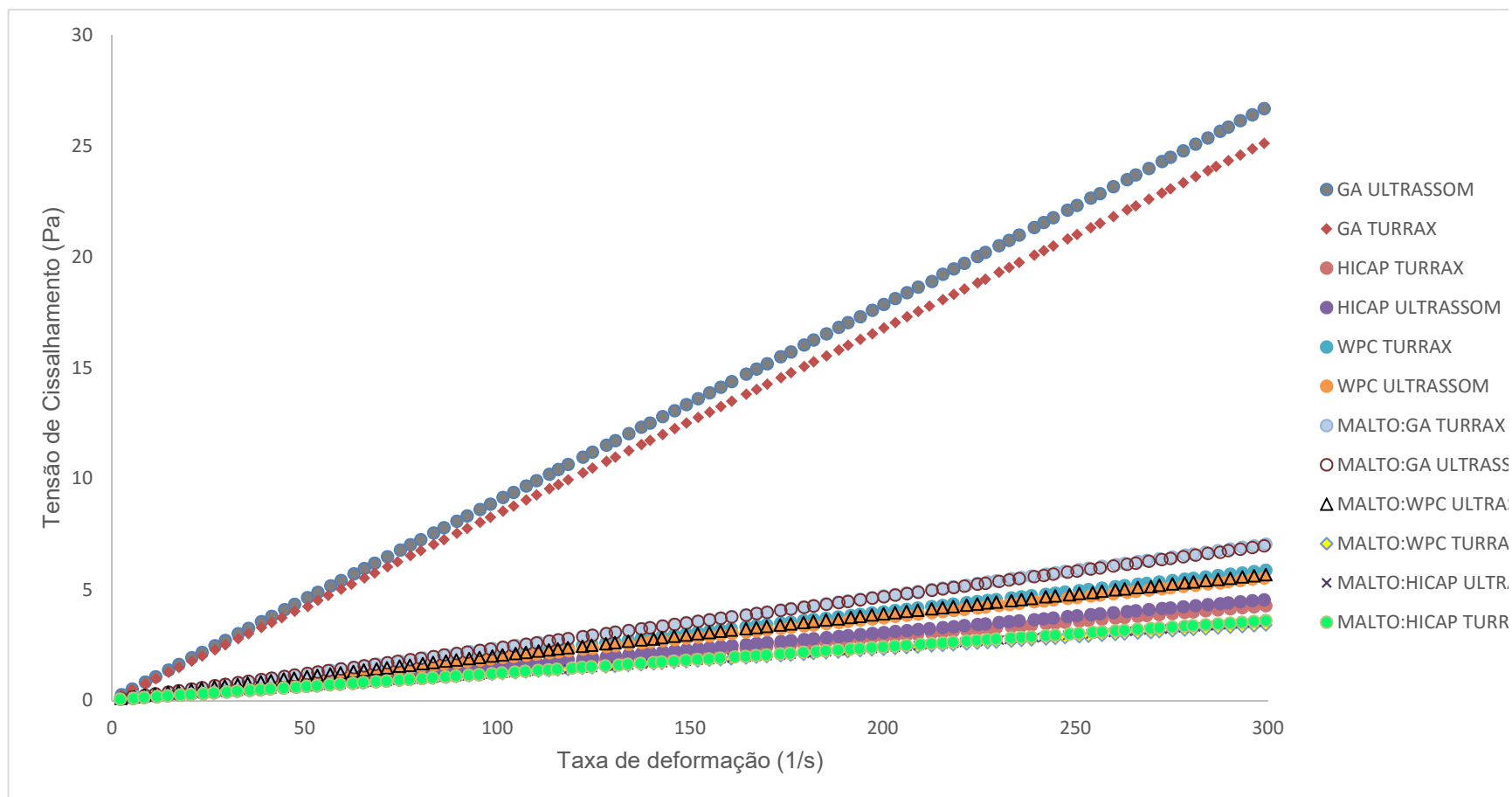


Figura 3: Curvas de escoamento (Tensão de Cisalhamento vs Taxa de deformação) das emulsões.

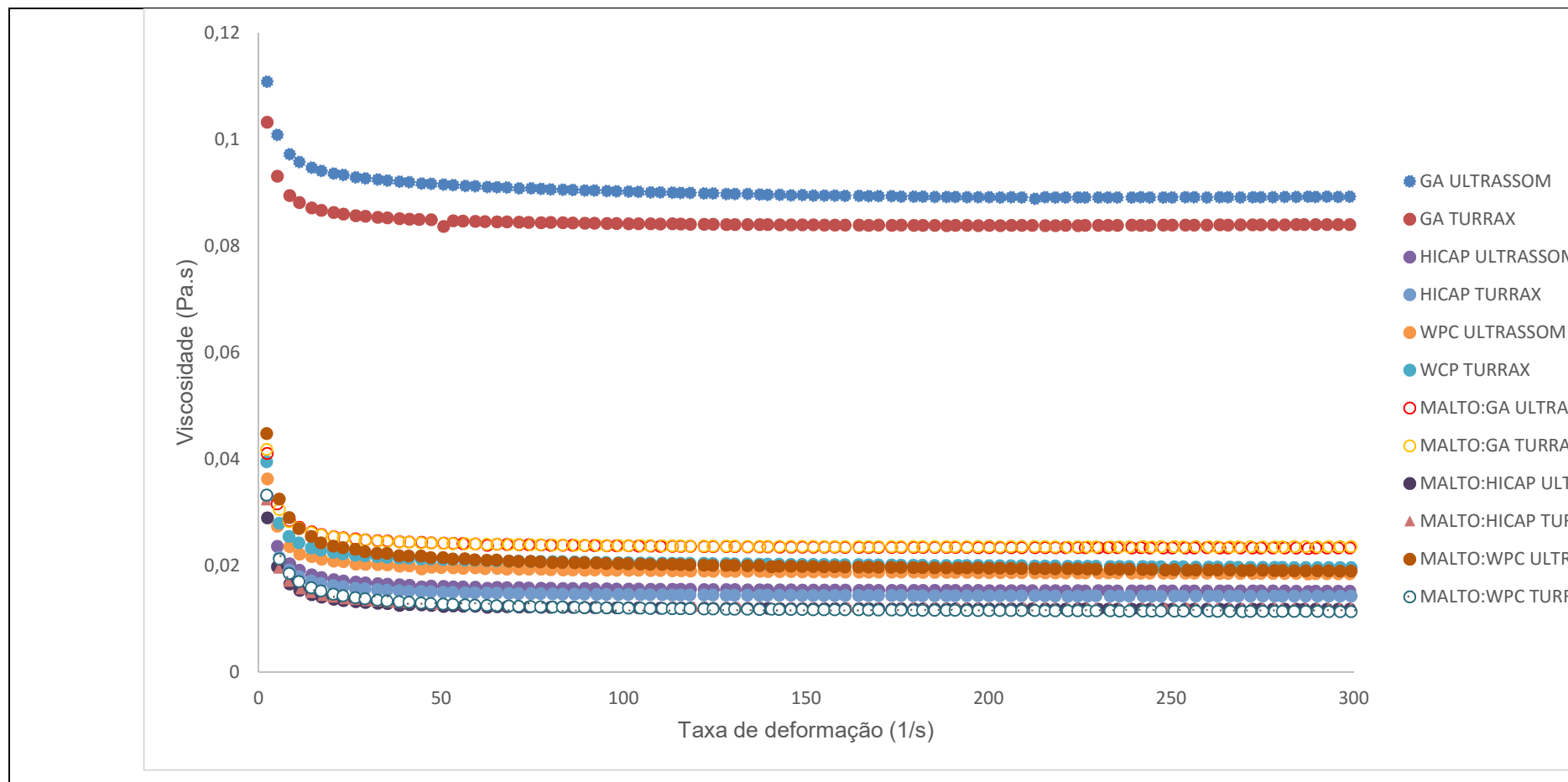


Figura 4: Curvas de escoamento (Viscosidade vs Taxa de deformação) das emulsões.

O processo de secagem por atomização envolve altas taxas de deformação que variam entre 10^3 e 10^5 s^{-1} (STEFFE, 1996), resultado que é associado à passagem da emulsão pelo bico atomizador do equipamento e que pode influenciar na qualidade da formação de gotas e qualidade do pó final, sendo assim importante o conhecimento da viscosidade.

Segundo Jafari, Assadporr & Bhandari (2008), o aumento da viscosidade da emulsão inicial melhora a retenção de voláteis devido à redução da circulação interna nas gotas e à formação rápida de uma membrana semipermeável. Porém, existe um valor máximo de viscosidade que se for ultrapassado pode resultar na diminuição da retenção de voláteis, devido à maior exposição e formação mais lenta de gotas durante a atomização. Uma emulsão mais viscosa durante a atomização poderá resultar em gotas de tamanho maior e, devido à dificuldade de formação de gotas em viscosidades mais altas, as partículas produzidas serão irregulares (oval, cilíndrica e pegajosa) (RÉ, 1998).

Em geral, as emulsões apresentaram valores de viscosidade bem próximos, com exceção das formulações compostas por apenas GA.

As duas formulações compostas por apenas GA foram as que apresentaram alta viscosidade. É interessante observar que a adição de MD à GA fez com que as emulsões que eram compostas dessa combinação de materiais de parede diminuíssem consideravelmente sua viscosidade.

Entre os materiais puros, para o modelo Newtoniano, goma arábica emulsificada pelo processo de ultrassom apresentou a maior viscosidade, seguido por esse mesmo material emulsificado em rotor-estator. A formulação WPC emulsificada em rotor-estator se comportou estatisticamente semelhante à formulação WPC em ultrassom e com as formulações produzidas pelas misturas MD:GA emulsificadas pelos processos de ultrassom e rotor-estator e MD:WPC emulsificada pelo ultrassom. As emulsões produzidas por HiCap®, tanto pelo processos rotor-estator e ultrassom, apresentaram os menores valores de viscosidade e não se diferenciaram estatisticamente das emulsões adicionadas

de maltodextrina (3:1 em relação ao Hicap®) e da mistura MD:WPC homogeneizada em rotor-estator.

Na comparação entre os dois métodos de emulsificação (rotor-estator e ultrassom), foi observado que não houve diferenças significativas entre o método escolhido e a viscosidade da emulsão. As únicas formulações que apresentaram diferenças significativas entre si foram as emulsões compostas apenas de GA e as combinações de MD:WPC.

5.2.3 Distribuição e tamanho de gotas da emulsão

As emulsões produzidas conforme as formulações propostas foram submetidas à análise de distribuição de tamanho e diâmetro médio das gotas conforme descrito no item 4.2.3.4. A Tabela 8 apresenta os valores encontrados para o diâmetro médio superficial das gotas ($D_{3,2}$) e as Figuras 5 e 6 apresentam as curvas de distribuição do tamanho de gotas

Tabela 2: Diâmetro médio superficial das gotas ($D_{3,2}$) em μm das emulsões.

MATERIAL DE PAREDE	DIÂMETRO MÉDIO SUPERFICIAL DAS GOTAS ($D_{3,2}$) - μm	
	ROTOR ESTATOR	ULTRASSOM
GA	$2,322 \pm 0,018^{e,A}$	$1,323 \pm 0,027^{c,B}$
WPC	$2,154 \pm 0,015^{f,A}$	$0,956 \pm 0,009^{d,B}$
HICAP®	$2,692 \pm 0,043^{b,A}$	$0,831 \pm 0,017^{e,B}$
MD:GA	$2,562 \pm 0,058^{c,A}$	$2,056 \pm 0,042^{b,B}$
MD:WPC	$2,416 \pm 0,055^{d,A}$	$2,373 \pm 0,176^{a,A}$
MD:HICAP®	$3,101 \pm 0,069^{a,A}$	$0,973 \pm 0,003^{d,B}$

Letras minúsculas: comparação entre o diâmetro médio superficial de gotas de emulsões da mesma coluna. Letras maiúsculas: comparação entre o diâmetro médio superficial de gotas das emulsões da mesma linha. Letras iguais são tratamentos estatisticamente iguais a $p \leq 0,05$. Sendo: GA: goma arábica; WPC: concentrado proteico de leite. MD: maltodextrina;

Os valores de diâmetro médio superficial das gotas ($D_{3,2}$) apresentados na Tabela 8 mostram que os diâmetros médios das formulações homogeneizadas pelo rotor-estator variaram entre 2,154 e 3,101 μm ; já as formulações que passaram pelo ultrassom apresentaram valores de diâmetros médios de 0,831 a 2,373 μm .

É importante ter controle e conhecimento do tamanho das gotas de emulsão que estão sendo produzidas, uma vez que o aumento do tamanho das gotas resulta no aumento da quantidade de óleo na superfície das micropartículas, que pode ser explicado pela quebra das gotas grandes da emulsão durante a atomização e a menor eficiência de encapsulação das gotas grandes de óleo (JAFARI et al, 2008). O aumento da quantidade de óleo na superfície além de significar uma menor eficiência de encapsulação, é prejudicial, pois esse óleo não tem a barreira protetora contra a oxidação, podendo ser facilmente oxidado e gerar *off-flavours*.

Comparando todas as emulsões que foram tratadas apenas pelo rotor-estator, observou-se que houve diferenças significativas nos valores de diâmetro médio superficial das gotas. O restante das formulações que foram homogeneizadas apenas pelo Ultrassom também apresentou diferenças significativas, com exceção das formulações WPC e MD:HICAP® que não apresentaram diferenças significativas entre si, das médias do diâmetro

Comparando apenas os métodos de homogeneização, a única formulação que não apresentou diferença significativa entre si foi a emulsão composta de Maltodextrina e WPC (3:1). As demais formulações apresentaram diferenças significativas entre si, sendo que todas as formulações que passaram no Ultrassom apresentaram diâmetro médio superficial de gotas ($D_{3,2}$) inferior às formulações tratadas no rotor-estator.

Na microencapsulação de aroma de queijo líquido com diferentes carboidratos como materiais de parede, Mongenot et al (2000) utilizaram como métodos de emulsificação o ultrassom e o rotor-estator e observaram que o uso do ultrassom resultou em gotas de emulsão de menor tamanho, além de emulsões de maior qualidade e estabilidade. Com o uso do amido modificado como material de parede, os dois métodos de homogeneização resultaram em tamanhos de gotas similares; mas quando a maltodextrina foi utilizada, os tamanhos de gotas produzidos pelo método rotor-estator (8,9 μm) foram maiores que as gotas produzidas pelo uso do ultrassom (3,9 μm).

Jafari et al (2007) usaram ultrassom, rotor-estator e microfluidização como métodos de emulsificação para microencapsulação de d-limoneno e óleo de peixe. Usando como materiais de parede a combinação de maltodextrina com Hicap ou WPC, os autores observaram que o rotor-estator resultou nos maiores tamanhos de gotas de emulsão para todas as combinações de materiais de parede. Já comparando o ultrassom com o microfluidizador, foi observado que, em geral, o método de microfluidização resultou em tamanho de gotas de emulsão menores.

Pelas Figuras 5 e 6, pode-se observar que as formulações com mesmos materiais de parede e diferentes métodos de homogeneização apresentaram comportamentos de distribuição do diâmetro médio de gotas

semelhantes, mas com a diferença de que as emulsões que foram homogeneizadas pelo ultrassom, em geral, apresentaram menor dispersão. A distribuição das formulações MD:GA e MD:HICAP[®] chama atenção pois mostra que o método de homogeneização rotor-estator resultou em maiores dispersões, nos dois casos.

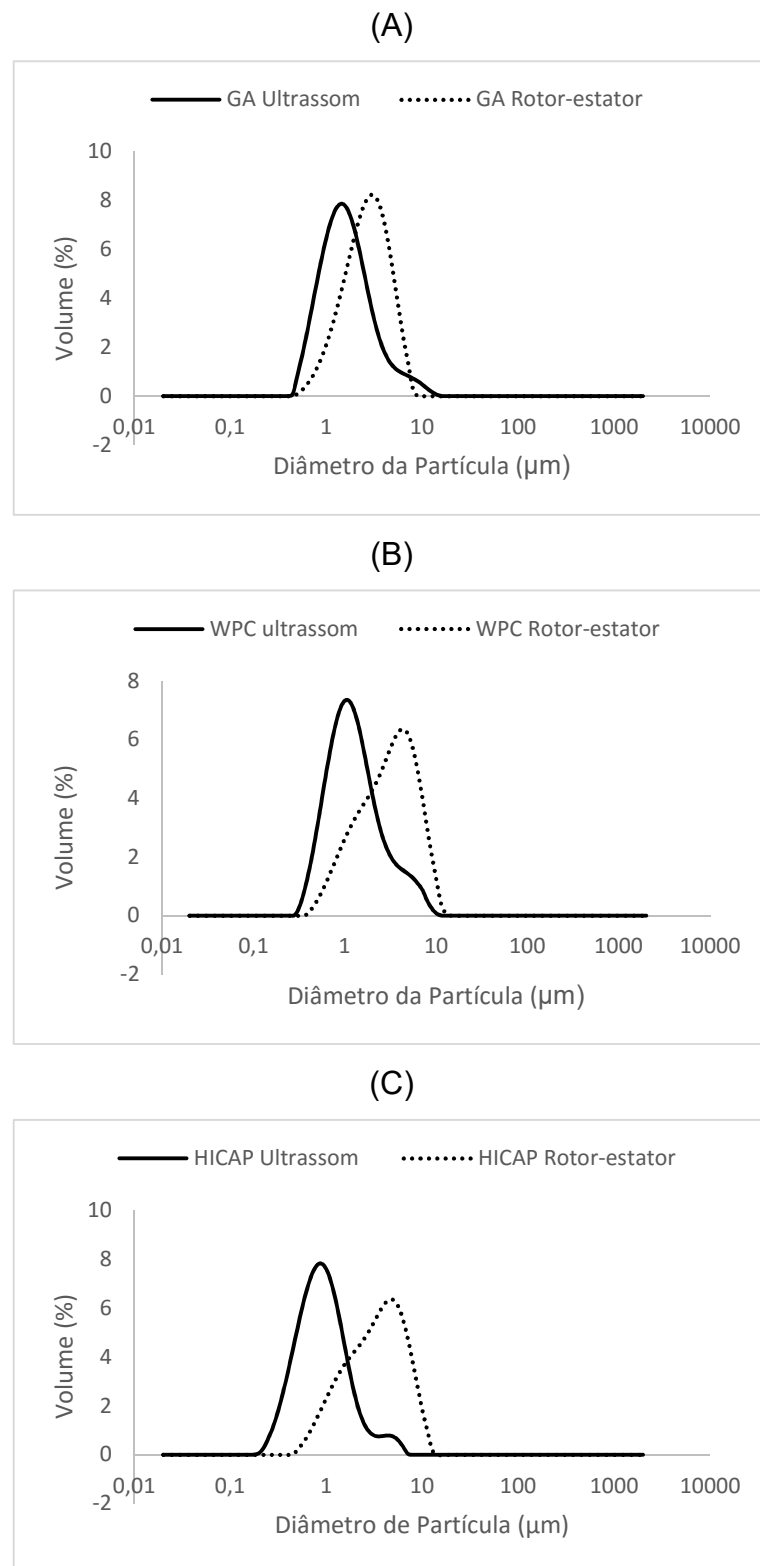


Figura 3: Distribuição do tamanho de gotas das emulsões homogeneizadas pelos métodos ultrassom e rotor-estator: (A) GA, (B) WPC. (C) HICAP®.

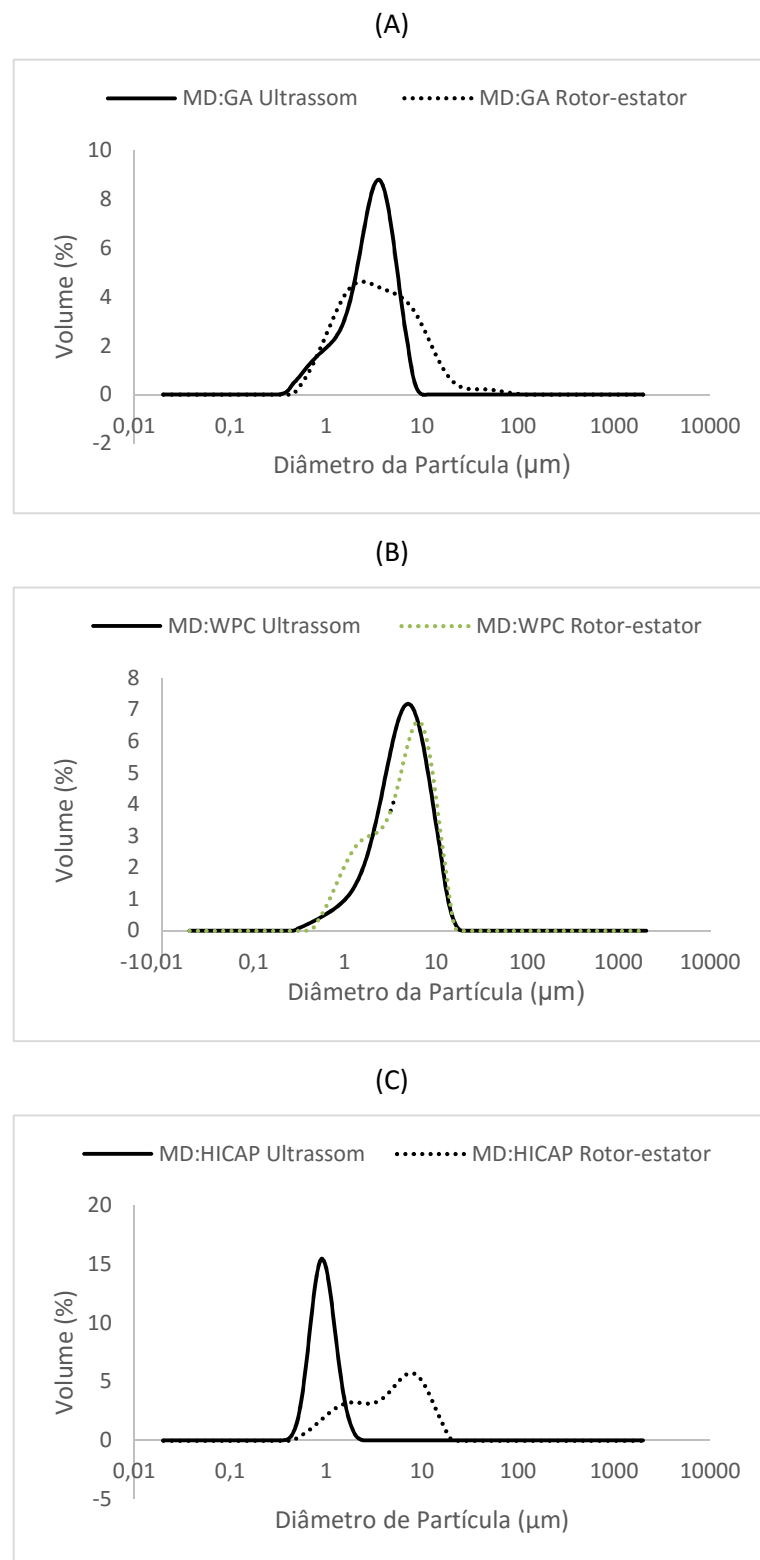


Figura 4: Distribuição do tamanho de gotas das emulsões homogeneizadas pelos métodos ultrassom e rotor-estator: (A) MD:GA, (B) MD:WPC. (C) MD:HICAP®.

5.2.4 Microscopia ótica das gotas de emulsão

A microscopia ótica das emulsões teve como objetivo a melhor caracterização e visualização das emulsões.

As figuras 7, 8 e 9 apresentam as imagens da microscopia ótica de todas as formulações das emulsões estudadas.

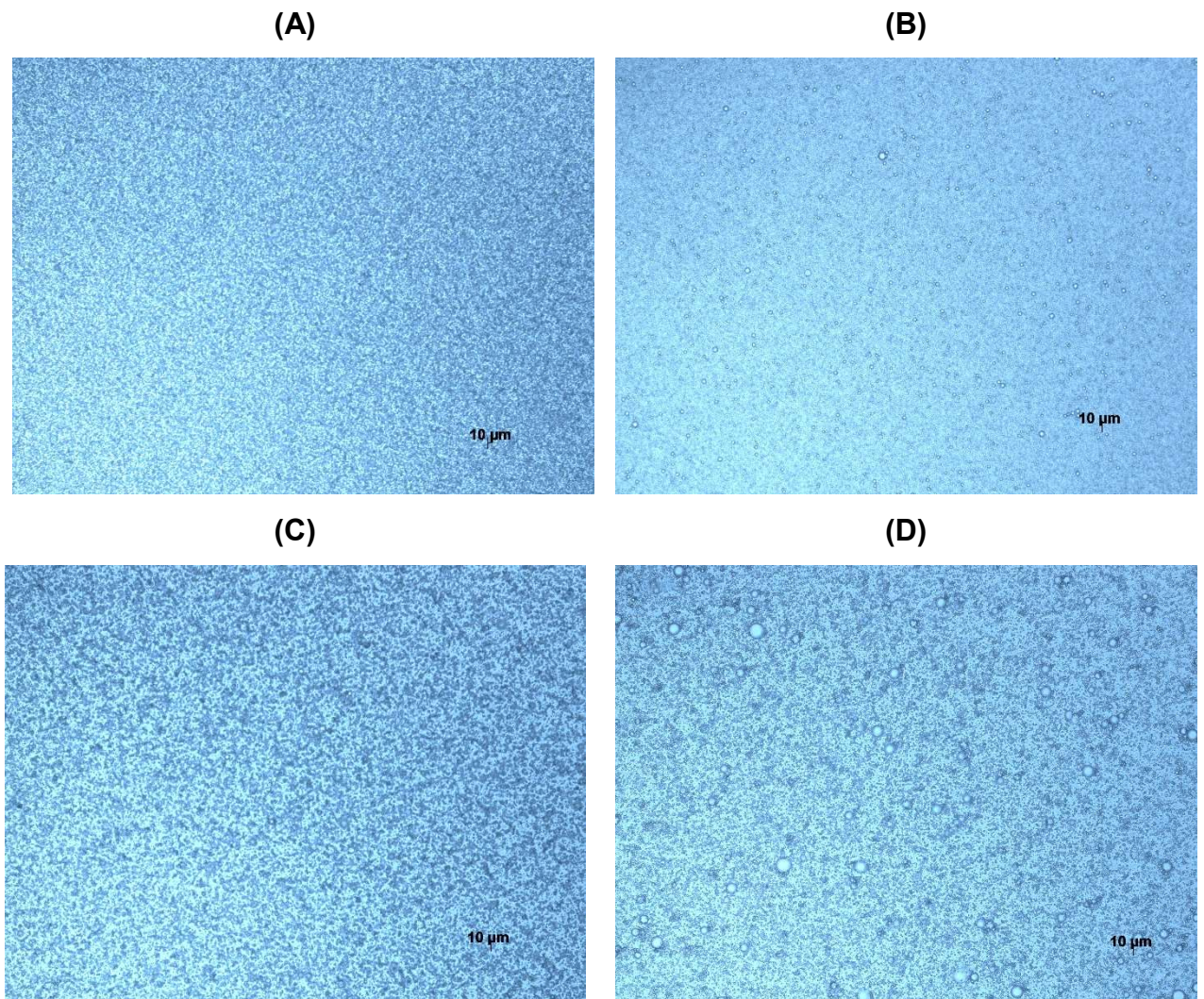


Figura 7: Microscopia óptica das emulsões ampliada em 100x. (A) GA – Rotor-estator, (B) GA – Ultrassom, (C) MD:GA – Rotor-estator, (D) MD:GA – ultrassom.

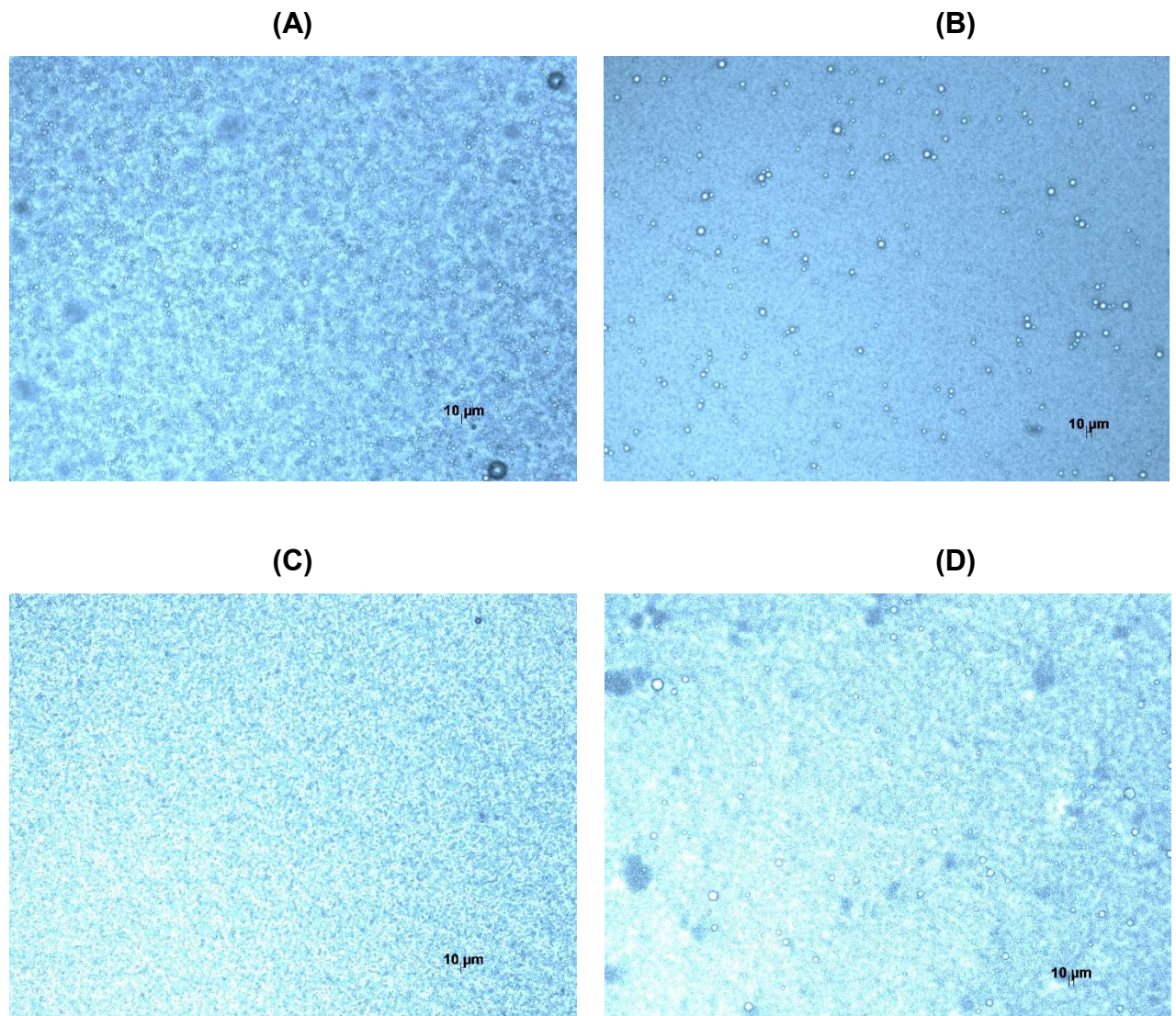


Figura 8: Microscopia óptica das emulsões ampliada em 100x. (A) WPC – Rotor-estator, (B) WPC – Ultrassom, (C) MD:WPC – Rotor-estator, (D) MD:WPC – ultrassom.

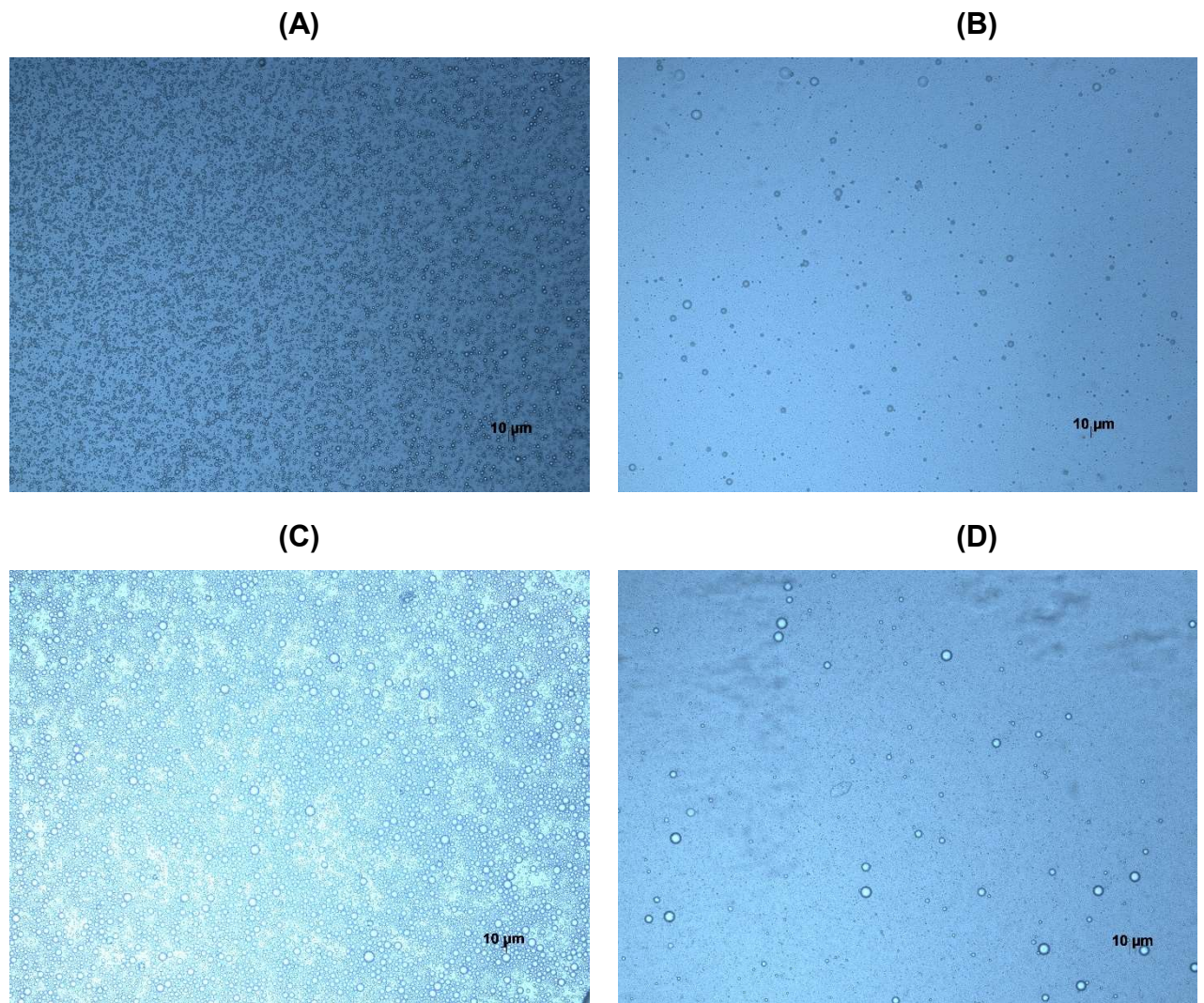


Figura 9: Microscopia óptica das emulsões ampliada em 100x. (A) HICAP® – Rotor-estator, (B) HICAP®– Ultrassom, (C) MD:HICAP® – Rotor-estator, (D) MD:HICAP® – ultrassom.

Nas imagens das Figuras 7, 8 e 9, pode-se observar que comparando os métodos de homogeneização, as formulações de GA (Figura 7 A e B) e MD:GA (Figura 7 C e D) apresentaram dispersão, homogeneidade e tamanho de gotas semelhantes.

Já para a emulsão MD:WPC (Figura 8 C e D), notou-se que o uso do ultrassom resultou em uma maior aglomeração das gotas, embora seja possível notar tamanhos semelhantes entre as duas amostras, como foi calculado no diâmetro médio superficial da gota.

É notório que a emulsão preparada apenas com a proteína de soro de leite concentrada (WPC) e homogeneizada pelo ultrassom (Figura 8 B) apresentou gotas de menor tamanho, quando comparada com a formulação do mesmo material de parede, mas homogeneizada pelo rotor-estator (Figura 8 A).

A emulsão composta por Hicap® e homogeneizada pelo rotor-estator (Figura 9 A) apresentou gotas menos dispersas quando comparada com a mesma formulação que foi homogeneizada pelo ultrassom (Figura 9 B).

De modo geral, houve coerência entre os diâmetros médios de gotas e as imagens apresentadas pela microscopia das emulsões. Embora o ultrassom tenha produzido partículas com o diâmetro médio menor, é difícil distinguir essa diferença de tamanho através das imagens com o aumento de apenas 100x. O fato das imagens das emulsões homogeneizadas pelo rotor-estator apresentarem-se um pouco mais nítidas na sua visualização pode ser justificado pelo maior diâmetro médio de gotas e a ampliação de apenas 100x.

5.2.5 Densidade de carga superficial dos materiais puros e das emulsões

A carga elétrica está diretamente relacionada com a estabilidade física de emulsões e suspensões, sendo que uma maior força de repulsão eletrostática entre as partículas resulta em uma maior estabilidade (MITRI et al, 2011).

Sendo assim, o potencial Zeta é um bom indicador da interação entre partículas coloidais e sua medida dá uma indicação da estabilidade de sistemas coloidais (KIRBY & HASSELBRINL, 2004; MITRI et al, 2011).

Segundo Riddick (1968), valores de potencial Zeta próximos a 30 mV resultam em uma boa estabilidade e valores acima de 60 mV, excelente estabilidade. Já valores entre a faixa de -5 mV e +5 mV indicam uma rápida agregação.

Os valores encontrados de Potencial ζ para as soluções de materiais de parede puros encontram-se descritos na Tabela 9 e os valores para as emulsões na Tabela 10. A Tabela 11 apresenta os valores de pH das emulsões homogeneizadas pelos dois métodos.

Tabela 3: Valores do Potencial Zeta (mV) para os materiais de parede puros.

Material de Parede	Potencial Zeta (mV)
WPC	$-20,7 \pm 0,3^c$
HICAP®	$-18 \pm 0,8^b$
GA	$-21,2 \pm 0,3^c$
MD	$-5,5 \pm 0,6^a$

Letras minúsculas: comparação entre o potencial zeta do material de parede puro da mesma coluna. Letras iguais são tratamentos estatisticamente iguais a $p \leq 0,05$. Sendo: GA: goma arábica; WPC: concentrado proteico de leite. MD: maltodextrina;

Tabela 4: Valores do Potencial Zeta (mV) para as emulsões homogeneizadas com rotor-estator e ultrassom.

Material de Parede	Potencial Zeta (mV) Rotor-Estator	Potencial Zeta (mV) Ultrassom
GA	-34,1 ± 0,3 ^{c,B}	-30,9 ± 0,3 ^{a,b,c,A}
WPC	-28,6 ± 1,0 ^{a,b,A}	-28,9 ± 0,9 ^{c,d,A}
HICAP[®]	-26,1 ± 1,3 ^{a,A}	-27,2 ± 0,7 ^{a,b,A}
MD:GA	-34,3 ± 0,3 ^{c,B}	-30,9 ± 0,5 ^{a,A}
MD:WPC	-24,8 ± 2,5 ^{a,A}	-25,2 ± 1,8 ^{c,d,A}
MD:HICAP[®]	-30,4 ± 1,5 ^{b,c,A}	-29,3 ± 0,2 ^{b,d,A}

Letras minúsculas: comparação entre o potencial zeta de gotas emulsão da mesma coluna. Letra maiúscula: comparação entre o potencial zeta de gotas de emulsão da mesma linha. Letras iguais são tratamentos estatisticamente iguais a $p \leq 0,05$. Sendo: GA: goma arábica; WPC: concentrado proteico de leite. MD: maltodextrina;

Tabela 5: Valores do pH das emulsões homogeneizadas pelos métodos de ultrassom e rotor-estator.

Material de Parede	Rotor-estator	Ultrassom
GA	4,08 ± 0,1	4,23 ± 0,1
WPC	6,05 ± 0,1	5,95 ± 0,1
HICAP[®]	3,97 ± 0,1	4,01 ± 0,1
MD:GA	4,68 ± 0,1	4,65 ± 0,1
MD:WPC	5,07 ± 0,1	5,24 ± 0,1
MD:HICAP[®]	4,20 ± 0,1	4,27 ± 0,1

Sendo: GA: goma arábica; WPC: concentrado proteico de leite. MD: maltodextrina;

Pela análise da Tabela 9, observa-se que os materiais de parede WPC e GA possuem valores próximos entre si e mais próximos da zona de boa estabilidade (próximos a ± 30 mV). Já o HICAP[®] apresentou valores intermediários (-18 mV) e a o MD foi o material de parede com menor valor (-5,5 mV).

Comparando o Potencial Zeta das emulsões (Tabela 10), notou-se que todas as formulações estudadas apresentaram valores de carga negativos e variando entre -24,8 e -34,1 mV. Em geral, todas as formulações apresentaram valores de potencial Zeta próximos entre si e abaixo da faixa considerada de excelente estabilidade (± 60 mV).

Para as formulações homogeneizadas pelo rotor-estator, a combinação MD:GA foi a que obteve maior valor de potencial Zeta (-34,3 mV), seguidas por GA (-34,1 mV), MD:HICAP® (-30,4 mV), WPC (-28,6 mV), HICAP® (-26,1 mV) e MD:WPC (-24,8 mV). Já para as emulsões homogeneizadas com ultrassom, as combinações que obtiveram maiores valores foram a GA e MD:GA, ambas com -30,9 mV, seguidas por MD:HICAP® (-29,3 mV), WPC (-28,9 mV), HICAP® (-27,2 mV) e MD:WPC (-25,2 mV).

Comparando os dois diferentes métodos de homogeneização, somente as formulações GA e MD:GA apresentaram diferenças significativas entre si, apesar das duas formulações terem apresentado valores bem próximos do Potencial Zeta (faixa de -30 mV). Para as demais formulações, o método de homogeneização não resultou em diferenças significativas no valor das cargas superficiais das gotas. Assim, pode-se concluir que o método de homogeneização não foi significativo na definição da carga superficial das gotas das emulsões.

A estabilização de emulsões com polímeros pode ocorrer pelo mecanismo de estabilização estérica, que é caracterizada pela adsorção das macromoléculas na superfície da gota de óleo, e pela estabilização eletrostática, cuja contribuição na estabilidade pode ser medida pelo potencial Zeta. Os dois mecanismos podem ocorrer simultaneamente, mas com predominância de um deles (SILVA et al, 2015; HUNTER, 1985). Como os valores encontrados em todas as emulsões estudadas ficaram em uma faixa de Potencial Zeta bem próximos, não foi possível determinar qual mecanismo foi predominante para a estabilização das emulsões, assim como quais formulações apresentaram maior estabilidade em função da densidade de carga superficial.

5.3 Processo de secagem

Através da análise dos resultados de caracterização das emulsões (item 5.2), foi possível concluir que as formulações de materiais de parede puros (GA, WPC e HICAP®) foram as que apresentaram os melhores resultados de estabilidade cinética, independentemente do método de homogeneização. As formulações compostas por maltodextrina (MD:GA, MD:WPC e MD:HICAP®) apresentaram instabilidade cinética quando homogeneizadas com o rotor-estator.

Como o trabalho teve como objetivos a comparação entre os pós formados de diferentes materiais de parede, métodos de homogeneização e temperatura de secagem, as formulações compostas dos materiais de parede puros foram selecionadas para serem secas via atomização e suas micropartículas caracterizadas.

5.3.1 Caracterização das micropartículas

5.3.1.1 Eficiência de encapsulação (E.E.)

A eficiência de encapsulação pode ser influenciada por propriedades dos materiais de recheio, bem como pelo processo de secagem e pelas características da emulsão (JAFARI et al, 2008). Ela também pode ser afetada pelas propriedades hidrofóbicas do surfactante usado (MARTINS et al, 2014).

A Tabela 12 apresenta os resultados da eficiência das micropartículas produzidas com os diferentes materiais de parede, métodos de homogeneização e temperaturas de secagem.

Tabela 6: Eficiência de Microencapsulação das micropartículas produzidas pelos diferentes métodos de emulsificação e temperaturas de secagem.

MATERIAL DE PAREDE	EFICIÊNCIA DE MICROENCAPSULAÇÃO (%)			
	Rotor-estator Tsec = 150 °C	Rotor-estator Tsec = 180 °C	Ultrassom Tsec = 150 °C	Ultrassom Tsec = 180 °C
GOMA ARÁBICA	76,07 ± 1,07 ^{b,B}	71,12 ± 2,97 ^{b,B}	89,92 ± 2,70 ^{b,A}	84,80 ± 1,95 ^{b,A}
HICAP®	90,37 ± 2,60 ^{a,B}	90,71 ± 0,10 ^{a,B}	99,61 ± 0,07 ^{a,A}	98,75 ± 0,81 ^{a,A}
WPC	48,50 ± 0,86 ^{c, A,B}	43,05 ± 4,26 ^{c,B}	55,07 ± 1,41 ^{c, A}	59,44 ± 4,3 ^{c,A}

Letras minúsculas: comparação entre a eficiência de microencapsulação da mesma coluna.

Letras maiúsculas: comparação entre a eficiência de microencapsulação da mesma linha. Letras iguais são tratamentos estatisticamente iguais a $p \leq 0,05$. Tsec corresponde a temperatura de secagem no *Spray Dryer* da amostra.

Pode-se observar na Tabela 12 que todos os materiais de parede apresentaram diferenças significativas entre si em relação à eficiência de microencapsulação quando comparados em relação ao método de emulsificação.

Para todas as combinações estudadas, foi observado que o uso do ultrassom resultou em maiores eficiências de microencapsulação. Isso pode ser justificado pelo fato de que o ultrassom produziu gotas menores de emulsão na homogeneização das formulações. Segundo Soottitantawat et al (2003), a quantidade de óleo na superfície aumenta com o aumento do tamanho de gota da emulsão, o que justifica o fato do rotor-estator ter apresentado menores eficiências.

Tontul & Topuz (2013) avaliaram a influência de diferentes materiais de parede e métodos de emulsificação na microencapsulação do óleo de linhaça via *spray drying*. Comparando o uso do rotor-estator e do ultrassom como métodos de emulsificação, os autores concluíram que o ultrassom aumentou consideravelmente a eficiência de encapsulação pela diminuição do tamanho das partículas.

Já as temperaturas de secagem (150 e 180 °C) não apresentaram diferença significativa entre si em nenhum dos casos estudados.

As micropartículas produzidas usando WPC foram as que apresentaram os menores valores de eficiência de microencapsulação, variando entre 43,05 e 59,44%.

Apesar das proteínas de leite possuírem excelentes propriedades emulsificantes, sendo usadas para estabilizar gotas de óleo em emulsões e serem uma ótima opção de material de parede para a microencapsulação de materiais voláteis e não-voláteis (CHARVE & REINECCIUS, 2009; KINSELLA, 1984; MAHMOUD, 1994; ROSENBERG & SHEU, 1996), seu uso como material puro e sem ser combinado com outros materiais de parede para a microencapsulação de óleos ainda é pouco estudado, constando poucas publicações.

Baranauskiene et al (2006) encapsularam óleo essencial de manjerição usando WPC como material de parede e obtiveram valores de eficiência de encapsulação de 71,8%. Para a microencapsulação do óleo de laranja, Kim & Morr (1996) encontraram valores de eficiência de encapsulação de 72,7% usando WPI e de 75,9% usando goma arábica.

Uma alternativa para aumentar a eficiência de encapsulação usando WPC como material de parede é a combinação dessa proteína com carboidratos. As proteínas de soro de leite são hidrofóbicas e a adição de carboidratos aumenta o caráter hidrofílico do sistema, o que pode limitar a processo de difusão do óleo, resultando em maior retenção do material de recheio e, conseqüentemente, uma maior eficiência na encapsulação (BYLAITĖ, VENSKUTONIS & MAPDPIERIENE. 2000).

Young, Sarda & Rosenberg (1993) observaram uma eficiência de encapsulação de apenas 35% usando a proteína de soro de leite como material de parede na microencapsulação de gordura de leite. Porém, quando a proteína de soro de leite foi combinada com carboidratos (dextrina comercial e dextrina modificada), os valores da eficiência foram superiores a 93%.

Bylaitė, Venskutonis & Mapdpierienė (2000) obtiveram valores de 78,81% de eficiência na microencapsulação do óleo essencial de Alcaravia (*Carum carvi*) usando a proteína de soro de leite concentrada (WPC) como

material de parede, e também observaram um aumento na eficiência com a adição de carboidratos na composição.

Todas as micropartículas produzidas usando Hicap® como material de parede apresentaram valores de eficiência de microencapsulação superiores a 90%. O uso do ultrassom como método de emulsificação combinado com o Hicap® resultou nas maiores eficiências entre todas as formulações estudadas, com valores de 99,61% para a temperatura de secagem de 150 °C e 98,75% para a temperatura de 180 °C.

Os altos valores da eficiência de encapsulação das micropartículas produzidas com o uso do Hicap® podem ser justificados pelas modificações via esterificação do amido modificado que resultam em cadeias hidrofóbicas que fazem com que ocorra sua absorção na interface óleo e água, resultando em emulsões mais estáveis que geram micropartículas com menor quantidade de óleo na superfície (TESCH et al, 2002; TRUBIANO, 1986;).

Silva et al (2016) estudaram a encapsulação por spray drying do óleo da semente de urucum e observaram eficiências de encapsulação superiores a 95% usando amido modificado e valores de 65% para o isolado proteico de leite (WPI). A baixa retenção de óleo nas partículas produzidas com WPI foi atribuída à desnaturação e agregação que ocorreu durante o processo de secagem da proteína em elevada temperatura utilizada no equipamento (170° C).

Xie et al (2010) encontraram resultados semelhantes de eficiência (95%) na produção de micropartículas via atomização de vitamina A usando o Hicap® 100 como material de parede. Valores de 87% de eficiência foram encontrados por Baranauskiene et al (2007) na encapsulação de óleo essencial de menta. Usando diferentes amidos modificados (Hicap® 100, Capsul, N-Lok e CEmCap 12635) para a microencapsulação de óleo de colza, Domian et al (2015) obtiveram micropartículas com eficiências variando entre 89 e 99%.

Já o uso da goma arábica resultou em valores intermediários em comparação com os valores encontrados nas formulações de Hicap® e de WPC, variando entre 71,12 e 89,92%. Nesse material de parede, o método de emulsificação apresentou grande influência nos valores de eficiência de

microencapsulação, onde o uso do ultrassom resultou em maiores eficiências, gerando valores entre 84,80 e 89,92%.

Outros autores (REINECCIUS et al, 1995; TRUBIANO & LCOURSE, 1989; WESTING et al, 1989;) compararam a goma arábica com amidos modificados na microencapsulação de óleos essenciais, e observaram que a goma apresentou menor capacidade encapsulante.

Imagi et al (1990) e Pedroza-Islas et al (2002) relacionaram em seus trabalhos que o maior peso molecular do material de parede resultou em menor conteúdo de óleo na superfície da partícula, e consequentemente, maior eficiência de encapsulação.

Essa relação também foi observada para a microencapsulação do óleo da semente do maracujá. O Hicap[®], que é um amido modificado a partir do amido de milho e composto por 70% de amilose (massa molecular: $1,03 - 4,89 \times 10^5$ Daltons) (MUA & JACKSON, 1997;) e 30% amilopectina (massa molecular: $7,08 - 9,88 \times 10^7$ Daltons) (MUA & JACKSON, 1997;), possui um alto peso molecular e apresentou os maiores resultados de eficiência na encapsulação. A goma arábica, com massa molecular de 1×10^6 Daltons (ISLAM et al, 1997) apresentou os valores intermediários de eficiência e o WPC, que possui o menor entre os materiais estudados (massa molecular de $0,41 \times 10^5$ Daltons) (JAMBRACK et al, 2014) o menor valor de eficiência.

5.3.1.2 Atividade de água e umidade

Os pós produzidos através da secagem via atomização foram submetidos às análises de atividade de água e umidade, como descrito no item 4.2.5.2, e os resultados estão apresentados nas Tabelas 13 e 14.

Tabela 7: Resultados da atividade de água das partículas obtidas por *spray drying*.

MATERIAL DE PAREDE	ATIVIDADE DE ÁGUA			
	Rotor-estator Tsec = 150 °C	Rotor-estator Tsec = 180 °C	Ultrassom Tsec = 150 °C	Ultrassom Tsec = 180 °C
GOMA ARÁBICA	0,106 ± 0,033 ^{c,B}	0,112 ± 0,009 ^{c,A}	0,115 ± 0,049 ^{c,A}	0,116 ± 0,036 ^{b,A}
HICAP®	0,189 ± 0,007 ^{a,C}	0,233 ± 0,028 ^{a,A}	0,214 ± 0,014 ^{a,B}	0,227 ± 0,027 ^{a,A}
WPC	0,169 ± 0,020 ^{b,D}	0,186 ± 0,004 ^{b,C}	0,201 ± 0,042 ^{b,B}	0,221 ± 0,008 ^{a,A}

Letras minúsculas: comparação entre a atividade de água dos pós da mesma coluna. Letras maiúsculas: comparação entre a atividade de água dos pós da mesma linha. Letras iguais são tratamentos estatisticamente iguais a $p \leq 0,05$. **Tsec** corresponde à temperatura de secagem no *Spray Dryer* da amostra. Sendo: GA: goma arábica; WPC: concentrado proteico de leite. MD: maltodextrina;

Tabela 8: Resultados da umidade das partículas obtidas por *Spray Drying*.

MATERIAL DE PAREDE	UMIDADE (%)			
	Rotor-estator Tsec = 150 °C	Rotor-estator Tsec = 180 °C	Ultrassom Tsec = 150 °C	Ultrassom Tsec = 180 °C
GOMA ARÁBICA	3,38 ± 0,01 ^{a,B}	2,07 ± 0,204 ^{a,D}	4,41 ± 1,82 ^{a,A}	2,83 ± 0,07 ^{b,C}
HICAP®	1,62 ± 0,01 ^{b,C}	2,40 ± 0,06 ^{a,A}	2,20 ± 0,21 ^{b,A,B}	2,01 ± 0,05 ^{b,B}
WPC	3,34 ± 0,81 ^{a,A,B}	2,69 ± 0,28 ^{a,C}	3,24 ± 0,55 ^{a,B}	3,64 ± 0,10 ^{a,A}

Letras minúsculas: comparação entre a umidade dos pós da mesma coluna. Letras maiúsculas: comparação entre os pós da mesma linha. Letras iguais são tratamentos estatisticamente iguais a $p \leq 0,05$. **Tsec** corresponde à temperatura de secagem no *Spray Dryer* da amostra. Sendo: GA: goma arábica; WPC: concentrado proteico de leite. MD: maltodextrina;

De acordo com a análise dos resultados da Tabela 13 (atividade de água) e Tabela 14 (umidade), os valores da atividade de água das partículas variaram entre 0,106 e 0,233 e a umidade variou entre 1,62 e 4,41% b.u.

Em regiões de atividade de água inferiores a 0,3, como todos os pós produzidos no estudo, a zona de absorção primária é atingida, ou seja, as moléculas de água poderão estar ligadas a pontos de absorção primários (como grupos $-\text{COOH}$) e por sua vez se ligar a outras moléculas de água por pontos de hidrogênio. Dessa forma, a água está fortemente ligada ao alimento, formando a monocamada, isto é, a água estaria recobrindo o alimento como uma camada, de poucos Angstrons de espessura, não utilizável para dissolver componentes do alimento, o que leva as reações a terem velocidade que tendem a zero, com exceção da oxidação de lipídios, que é consideravelmente mais rápida, e ao não desenvolvimento de microrganismos (BOBBIO; BOBBIO, 1992).

O uso da GA como material de parede resultou em pós com menores valores de atividade de água, mas maiores valores de umidade. Para o Hicap®, ocorreu o oposto; o amido modificado apresentou os maiores valores de atividade de água, mas os menores valores de umidade. As partículas produzidas a partir de WPC tiveram um comportamento intermediário, apresentando valores de atividade de água próximos ao Hicap® e de umidade próximos a GA.

A capacidade de retenção de água de uma partícula está relacionada com a estrutura e porosidade do pó, e também com parâmetros do processo de secagem, como a taxa de secagem e diferença entre as temperaturas de entrada e saída do ar (ANKER & REINECCIUS, 1988; KNEIFEL & SEILER, 1993)

Comparando as temperaturas de secagem para o mesmo método de homogeneização, foi observado que, em geral, a temperatura de 180° C produziu partículas com menor umidade, com exceção para as formulações compostas de Hicap® e homogeneizada com o rotor-estator e WPC homogeneizada com o ultrassom. Esses resultados podem ser justificados porque, em uma maior temperatura de ar, há o aumento da taxa de transferência de calor que fornece

uma alta força motriz de evaporação, gerando como consequência pós com menor teor de umidade (GULSAH & DIRIM, 2016).

Relacionando a viscosidade das emulsões (item 5.2.2) com a umidade dos pós produzidos (tabela 14), foi observado que o Hicap® apresentou os menores valores de viscosidade e, em geral, os menores valores de umidade. Apesar da emulsão com goma arábica ter apresentado a maior viscosidade entre as formulações estudadas, os pós produzidos com esse material de parede e com WPC apresentaram valores de umidade semelhantes, havendo diferença significativa apenas para os pós obtidos via ultrassom e com temperatura de secagem de 180° C. Bhandari et al (1992) também observaram o aumento da umidade dos pós com o aumento da viscosidade das emulsões na encapsulação de compostos voláteis com goma arábica e maltodextrina via *spray drying*.

5.3.1.3 Diâmetro médio das partículas

As micropartículas produzidas via atomização foram submetidas à análise de diâmetro de partícula através do diâmetro médio de Brouckere ($D_{[4,3]}$) que se caracteriza pelo diâmetro de uma esfera com o mesmo volume equivalente.

A Tabela 15 mostra o diâmetro médio das partículas através do diâmetro $D_{[4,3]}$ e a Figuras 9, 10 e 11 mostram as curvas de distribuição.

Tabela 9: Diâmetro médio de partículas para as micropartículas de diferentes materiais de parede.

MATERIAL DE PAREDE	DIÂMETRO DE PARTÍCULA DAS MICROCAPSULAS $D_{[4,3]}$ (μm)			
	Rotor-estator $T_{\text{sec}}=150\text{ }^{\circ}\text{C}$	Rotor-estator $T_{\text{sec}}=180\text{ }^{\circ}\text{C}$	Ultrassom $T_{\text{sec}}=150\text{ }^{\circ}\text{C}$	Ultrassom $T_{\text{sec}}=180\text{ }^{\circ}\text{C}$
GA	23,05 $\pm$ 1,13 ^{a,B}	15,18 $\pm$ 2,23 ^{b,C}	28,31 $\pm$ 4,56 ^{a,A}	20,17 $\pm$ 1,14 ^{a,B}
WPC	17,56 $\pm$ 0,46 ^{b,B}	15,01 $\pm$ 0,51 ^{b,C}	15,12 $\pm$ 1,05 ^{b,C}	19,88 $\pm$ 1,23 ^{a,A}
HICAP[®]	24,85 $\pm$ 4,63 ^{a,B}	36,44 $\pm$ 0,82 ^{a,A}	22,44 $\pm$ 5,89 ^{a,B}	16,43 $\pm$ 1,91 ^{b,C}

Letras minúsculas: comparação entre os diâmetros de partículas da mesma coluna. Letras maiúsculas: comparação entre os diâmetros de partículas da mesma linha. Letras iguais são tratamentos estatisticamente iguais a $p \leq 0,05$. T_{sec} corresponde a temperatura de no *Spray Dryer* da amostra. Sendo: GA: goma arábica; WPC: concentrado proteico de leite.

Como pode ser observado na Tabela 15, as micropartículas produzidas apresentaram diâmetro de partícula entre 15,01 e 36,45 μm , e houve diferenças significativas entre os materiais de parede, métodos de homogeneização e temperatura de secagem.

As micropartículas produzidas com goma arábica e secas com a temperatura de 150 $^{\circ}\text{C}$ apresentaram diâmetros de partículas maiores que as secas em 180 $^{\circ}\text{C}$, independentemente do método de homogeneização. Usando o ultrassom como método de homogeneização, a goma arábica foi o material de parede que resultou em partículas de maior diâmetro, sendo que houve diferença significativa entre as temperaturas de secagem usadas. Para esse material de parede, o método rotor-estator com temperatura de secagem e 150 $^{\circ}\text{C}$ foi o que apresentou menor diâmetro de partícula e o método ultrassom com temperatura de secagem de 150 $^{\circ}\text{C}$ foi o que apresentou maior diâmetro.

As micropartículas produzidas com WPC foram as que apresentaram valores de diâmetro de partículas mais próximos entre si, independentemente do método e temperatura de secagem, mas com diferenças significativas entre si, com exceção das micropartículas que foram homogeneizadas com rotor-estator e secas a 180 $^{\circ}\text{C}$ e as que foram homogeneizadas com ultrassom e secas a 150 $^{\circ}\text{C}$ que apresentaram valores de diâmetro significativamente iguais entre

si. Usando o ultrassom como método de homogeneização, o WPC foi o material de parede que resultou em partículas de menor diâmetro entre os materiais de parede, onde houve diferença significativa nas temperaturas de secagem usadas.

Em geral, o uso do Hicap® resultou em diâmetros intermediários entre os demais materiais de parede. As amostras homogeneizadas com o rotor-estator e secas à temperatura de 180 °C foram as partículas que apresentaram maior diâmetro entre todas (36,442 µm). O uso do método rotor-estator combinado com o Hicap® gerou os pós de maior diâmetro. Os pós secos a 150 °C não apresentaram diferença significativa em relação ao método de homogeneização.

As micropartículas que foram produzidas com goma arábica (Figura 10) e WPC (figura 11) apresentaram uma distribuição média de partículas semelhante, com a formação de um pico predominante de tamanho entre 10 e 12µm.

Já as micropartículas produzidas com Hicap® (Figura 12) não seguiram a tendência dos outros materiais de parede. Para as formulações homogeneizadas com rotor-estator / 180 °C, Ultrassom / 150 °C e Ultrassom / 180 °C (Figura 12 B, C e D, respectivamente) foi observado um comportamento bimodal. O comportamento bimodal da distribuição é observado quando há dois picos distintos, onde cada pico representa uma população de tamanho de partícula diferente. Para a formulação de Hicap® rotor-estator / 180°C (Figura 12), o menor pico estava localizado a direita do maior, simbolizando que houve a presença de um grupo de partículas de tamanho maior que a média.

Jafari et al (2007) e Chang et al (1988) observaram em seus trabalhos que pós de maior diâmetro resultam em menor retenção do material de recheio, uma vez que gotas maiores necessitam de um tempo maior para a formação da membrana semipermeável ao seu redor durante a secagem, o que resulta em maior perda de material de recheio e, conseqüentemente, maior retenção de óleo na superfície.

Para a microencapsulação do óleo da semente de maracujá, essa condição não foi mantida, uma vez que os pós que tiveram os maiores diâmetros (Hicap® e Goma arábica) também obtiveram as maiores eficiências de encapsulação. O uso do WPC como material de parede resultou nas menores partículas produzidas e também nos menores valores de eficiência de encapsulação, o que não era esperado.

O tamanho de partícula do pó encapsulado é determinado pelas propriedades físicas da emulsão, como a viscosidade e a concentração de sólidos, e pelas condições e parâmetros de secagem via atomização (DESAI & PARK, 2005; JAFARI et al, 2007; REINECCIUS, G.A., 2001). Além disso, o aumento da viscosidade da emulsão diminui as circulações internas dentro das gotas e resulta na formação mais rápida da membrana semipermeável, resultado em melhores retenções do material de recheio durante a secagem (JAFARI et al 2008).

Analisando os resultados da viscosidade das emulsões e diâmetro médio das partículas produzidas, não foi observada nenhuma relação direta entre os dados obtidos deste trabalho. Observando os resultados da viscosidade das emulsões (item 5.2.2), foi verificado que as emulsões produzidas com WPC apresentaram viscosidades intermediárias e produziram as partículas com menor diâmetro quando comparadas com os outros materiais de parede, com exceção do processo de secagem usando o ultrassom e $T_{sec} = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Já as emulsões produzidas com goma arábica apresentaram as maiores viscosidades, mas o tamanho do pó produzido variou em relação ao método de homogeneização e temperatura de secagem. Já o Hicap®, apesar de ter apresentado a menor viscosidade entre os materiais de parede, produziu pós que apresentaram tamanho de partículas mais próximos aos pós produzidos com goma arábica.

Relacionado o diâmetro de gotas de emulsão (item 5.2.3) com o diâmetro de partícula das micropartículas, foi observado que, apesar de o ultrassom ter gerado as emulsões com menor diâmetro de gotas em todos os casos quando comparado com o rotor-estator, o mesmo não se repetiu no diâmetro das partículas produzidas.

Quando a goma arábica e o concentrado proteico de soro de leite (WPC) foram usados como material de parede, observou-se que as emulsões produzidas com o ultrassom geraram partículas com menor diâmetro quando comparadas com os pós produzidos pelo rotor-estator, com exceção do WPC na temperatura de secagem de 150 °C. Já para as partículas produzidas com Hicap® foi observado um comportamento oposto, já que os pós produzidos pelo ultrassom resultaram nos menores diâmetros nas duas temperaturas de secagem.

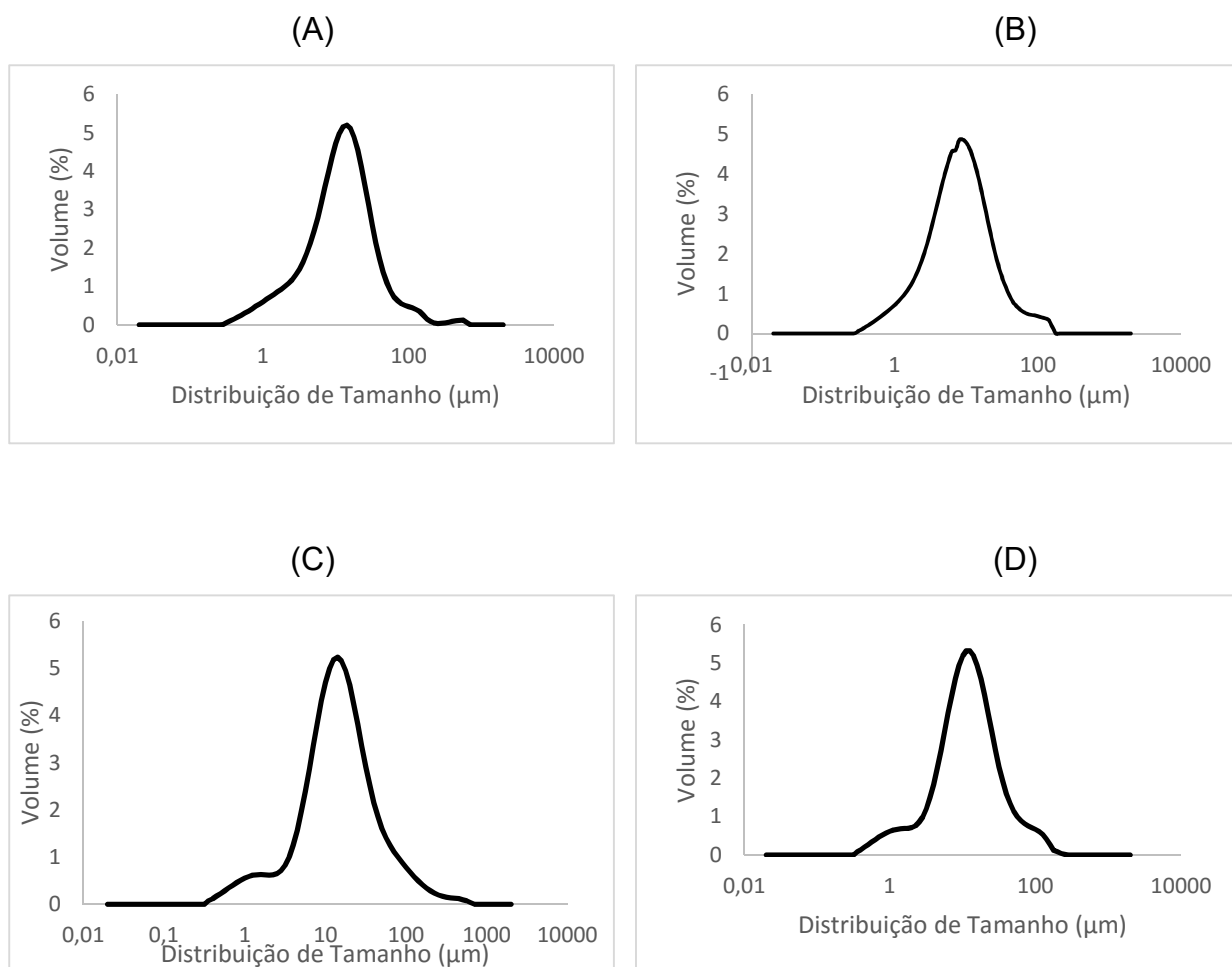


Figura 10: Distribuição do tamanho de partículas para as microcápsulas de goma arábica produzidas via *spray drying* com diferentes métodos de homogeneização e temperaturas de secagem. (A) rotor-estator e $T_{sec}=150\text{ }^{\circ}\text{C}$; (B) rotor-estator e $T_{sec}=180\text{ }^{\circ}\text{C}$; (C) ultrassom e $T_{sec}=150^{\circ}\text{C}$; (D) ultrassom e $T_{sec}=180\text{ }^{\circ}\text{C}$

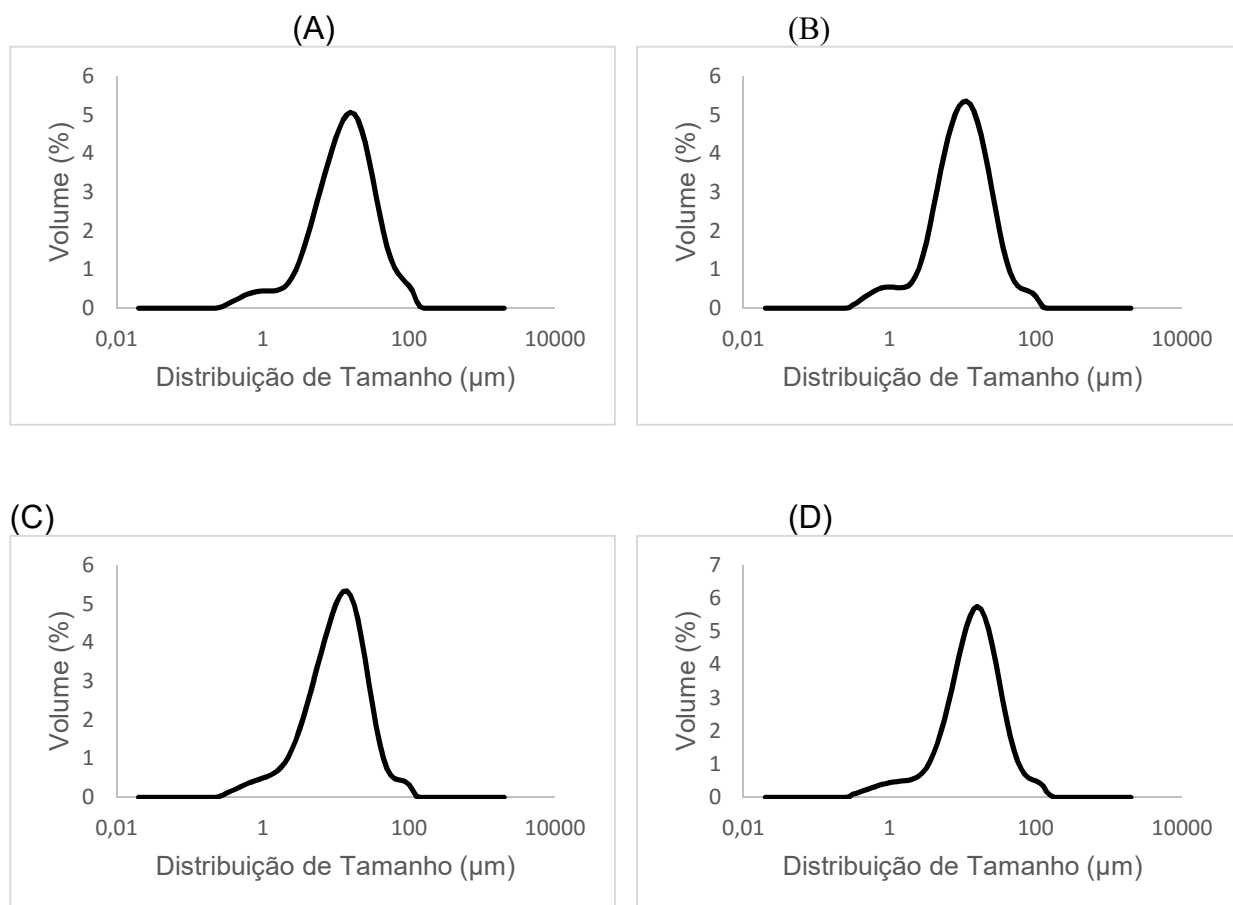


Figura 11: Distribuição do tamanho de partículas para as microcápsulas de WPC produzidas via *spray drying* com diferentes métodos de homogeneização e temperaturas de secagem. (A) rotor-estator e Tsec=150 °C; (B) rotor-estator e Tsec=180 °C; (C) ultrassom e Tsec=150 °C; (D) ultrassom e Tsec=180 °C

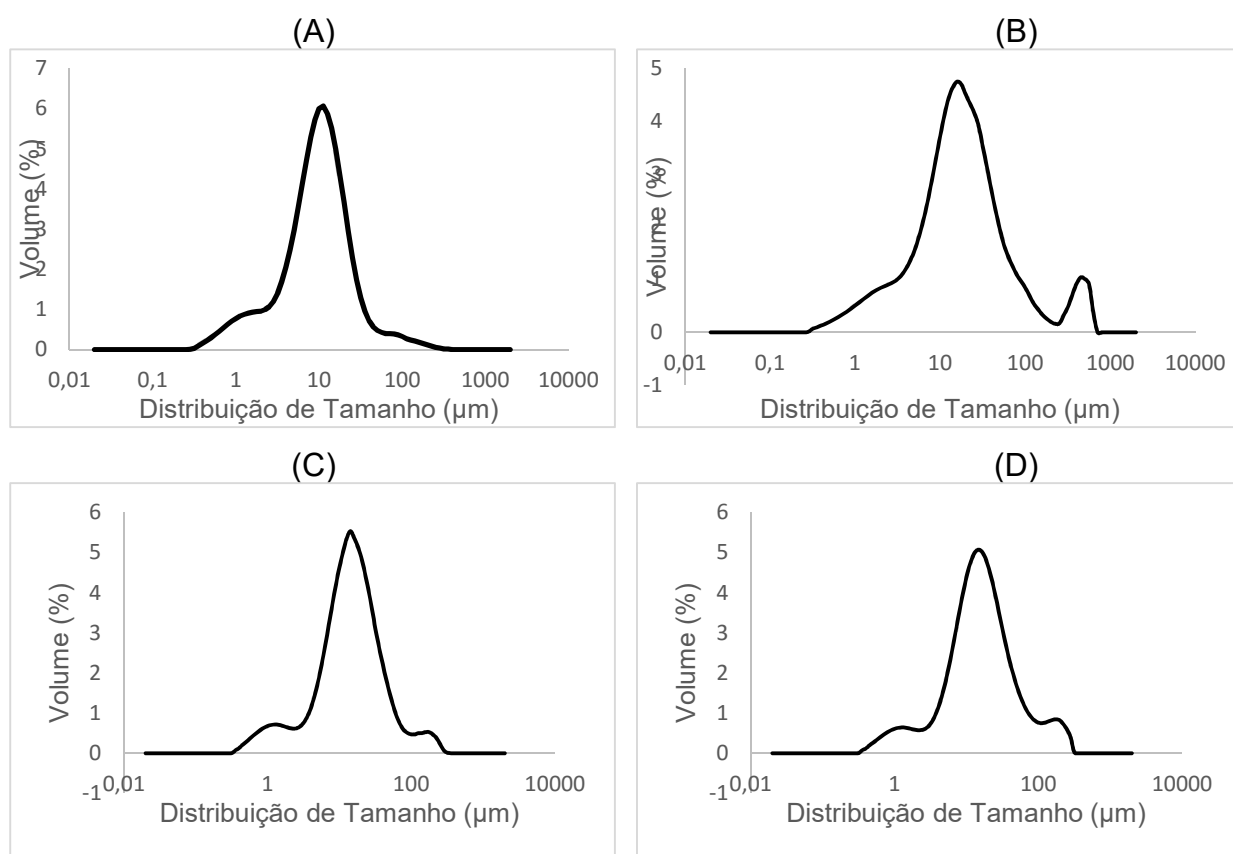


Figura 12: Distribuição do tamanho de partículas para as microcápsulas de Hicap[®] produzidas via *spray drying* com diferentes métodos de homogeneização e temperaturas de secagem. (A) rotor-estator e T_{sec}=150 °C; (B) rotor-estator e T_{sec}=180 °C; (C) ultrassom e T_{sec}=150 °C; (D) ultrassom e T_{sec}=180 °C

5.3.1.4 Microestrutura das partículas

A morfologia das micropartículas produzidas via *spray drying* foi avaliada através da microscopia óptica de varredura, onde foram utilizadas três ampliações para cada combinação de material de parede, sendo elas de 1000, 3000 e 7000 vezes. As imagens a seguir (Figura 13 a 18) mostram as diferenças morfológicas entre as partículas, intactas, obtidas com os diferentes materiais de parede (GA, HICAP® e WPC), método de homogeneização (Rotor-estator e Ultrassom) e temperatura de secagem (150 °C e 180 °C).

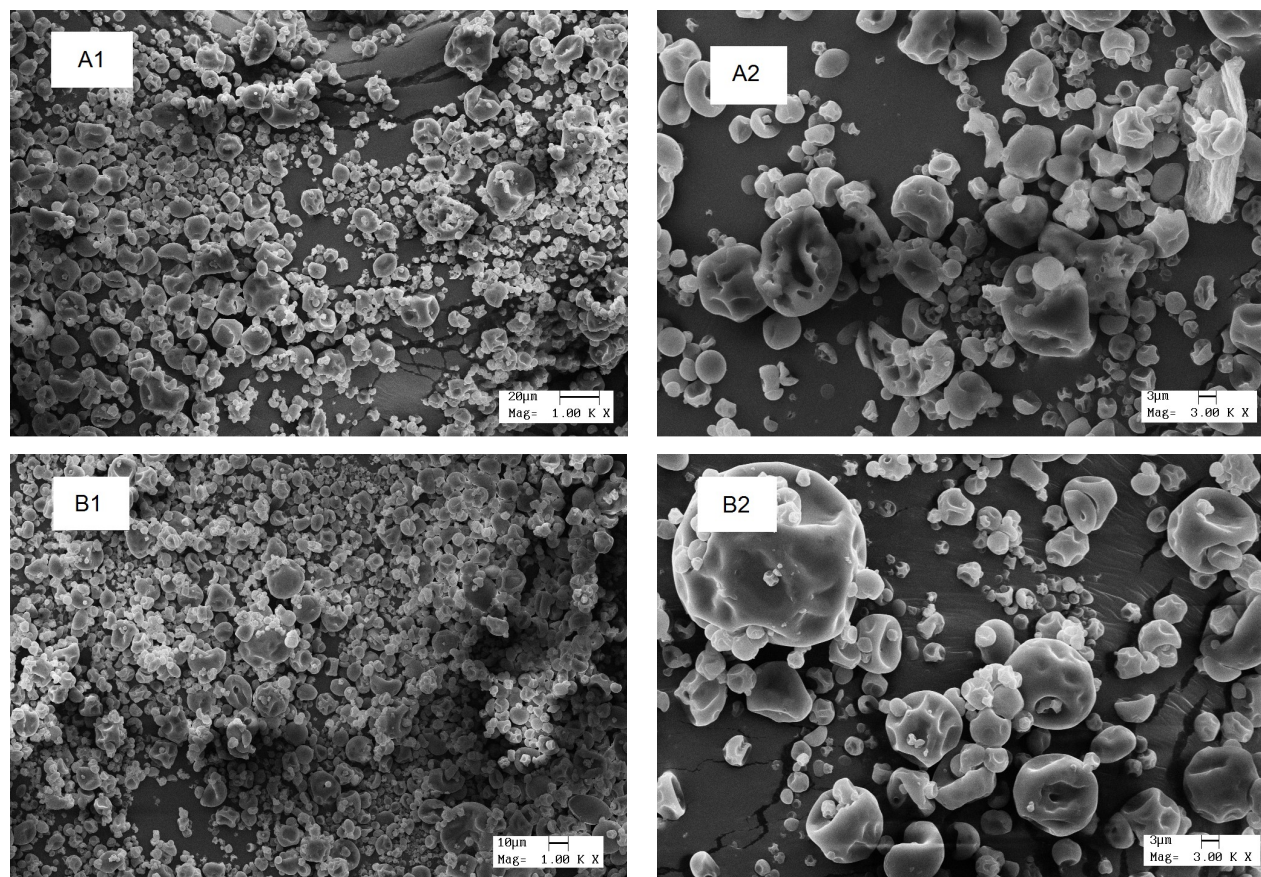


Figura 13: Microestrutura externa das micropartículas. (A1) e (A2): GA homogeneizada com rotor-estator e temperatura de secagem de 150 °C. (B1) e (B2): GA homogeneizada com rotor-estator e temperatura de secagem de 180 °C.

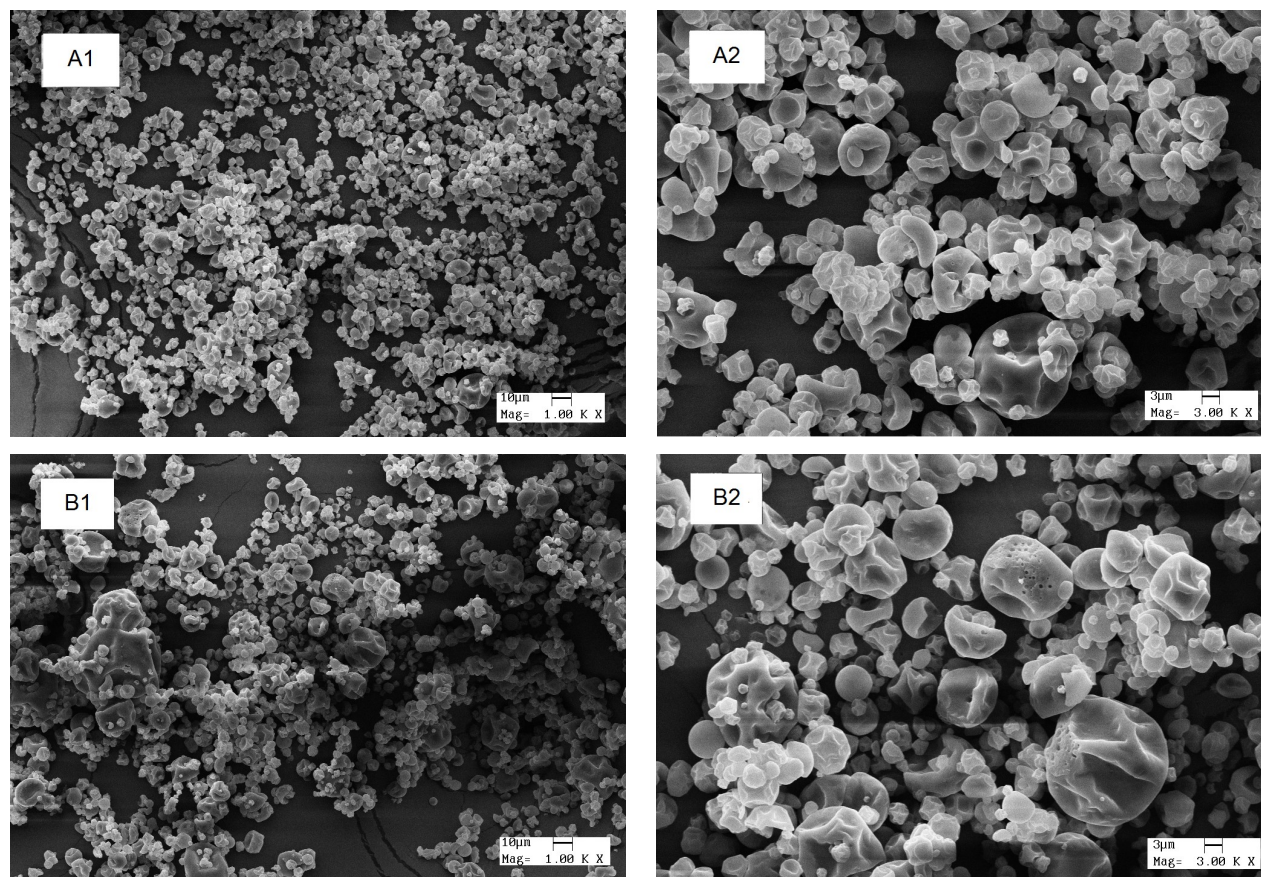


Figura 14: Microestrutura externa das micropartículas. (A1) e (A2): GA homogeneizada com ultrassom e temperatura de secagem de 150 °C. (B1) e (B2): GA homogeneizada com ultrassom e temperatura de secagem de 180 °C.

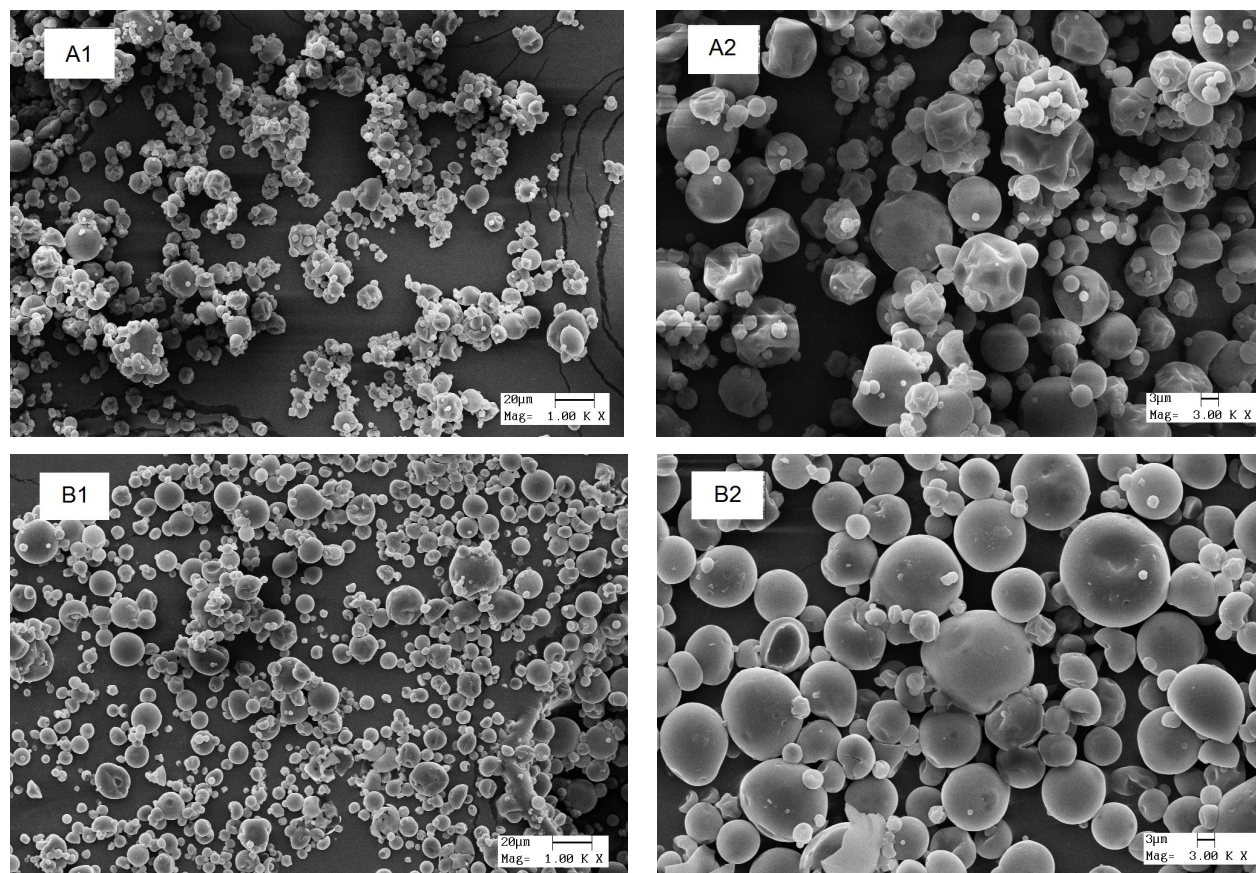


Figura 15: Microestrutura externa das micropartículas. (A1) e (A2): Hicap® homogeneizado com rotor-estator e temperatura de secagem de 150 °C. (B1) e (B2): Hicap® homogeneizado com rotor-estator e temperatura de secagem de 180 °C.

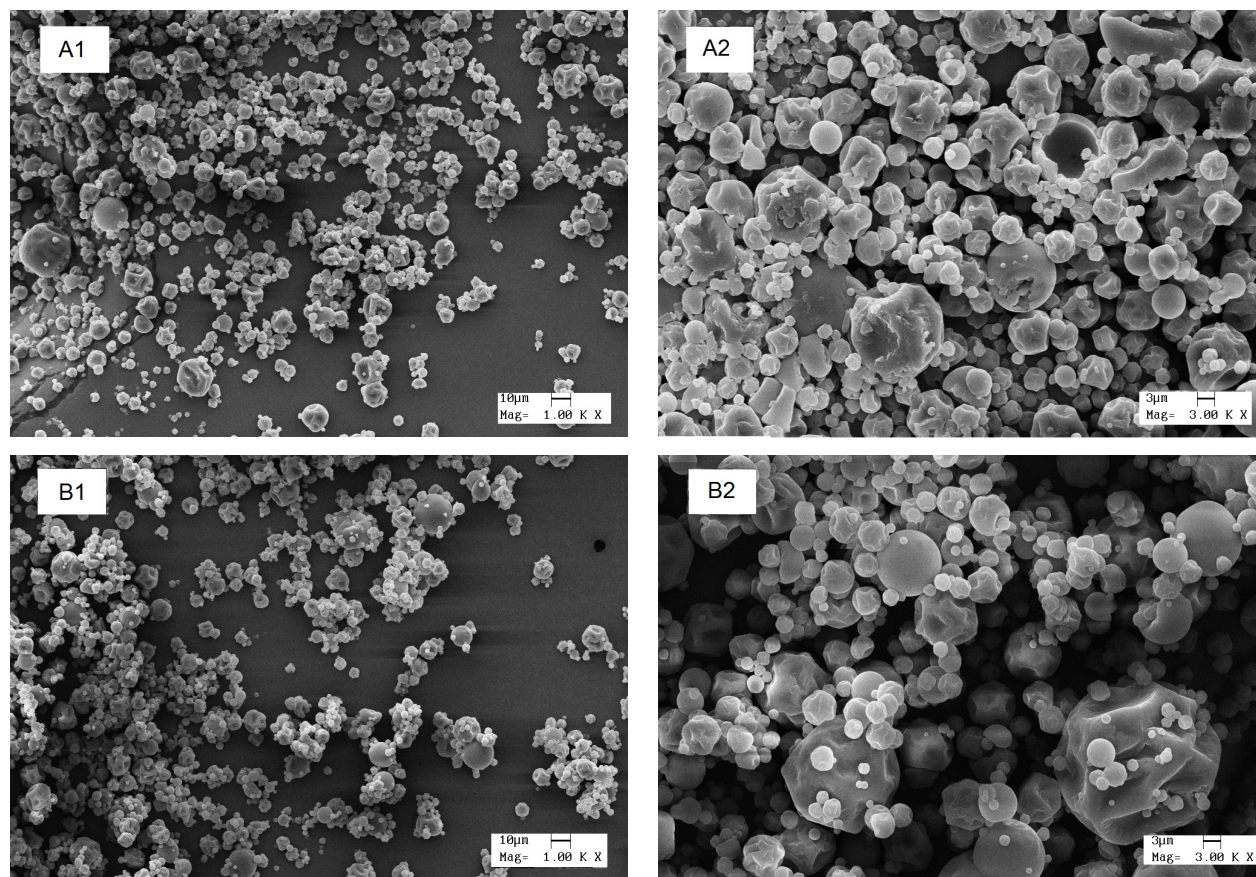


Figura 16: Microestrutura externa das micropartículas. (A1) e (A2): Hicap® homogeneizado com ultrassom e temp. de secagem de 150 °C. (B1) e (B2): Hicap homogeneizado com ultrassom e temperatura de secagem de 180 °C.

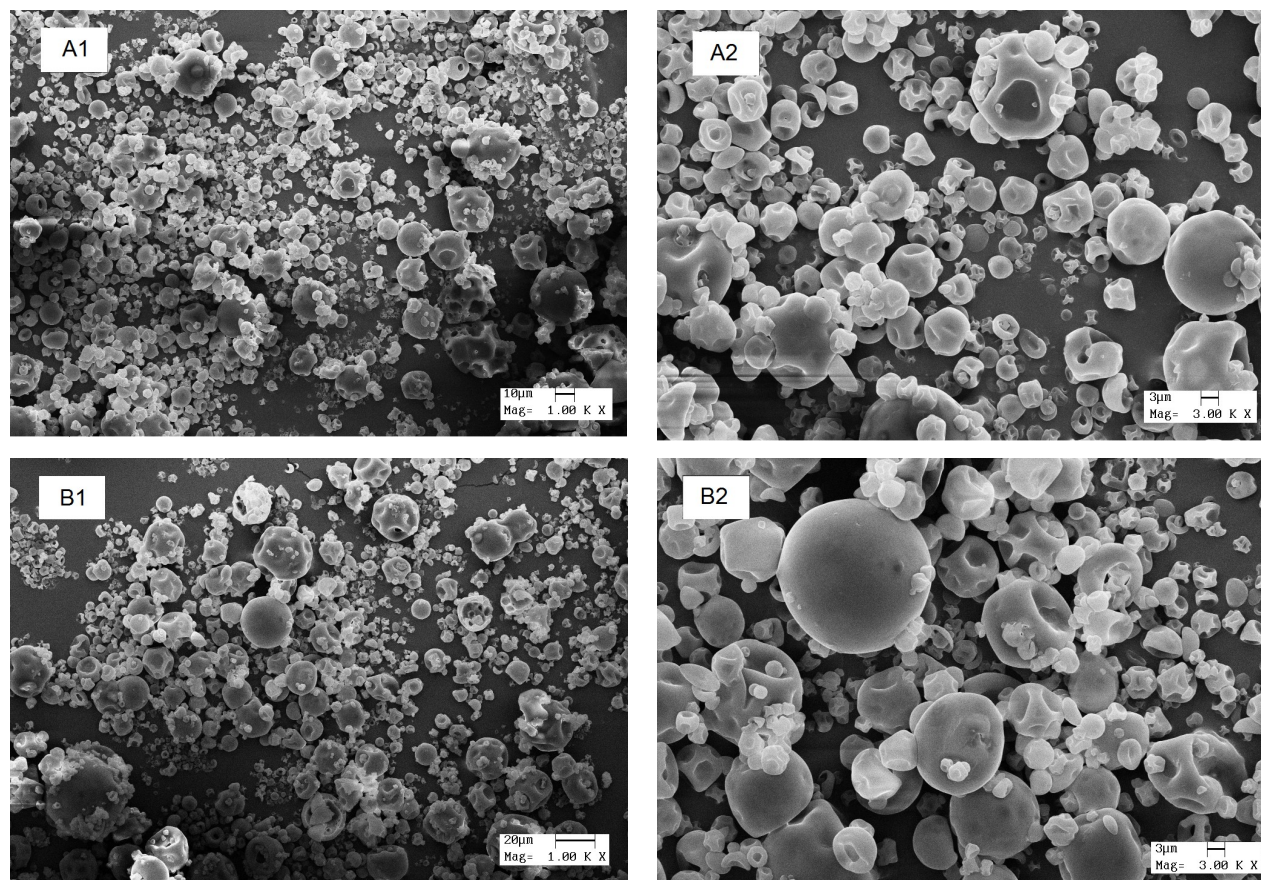


Figura 57: Microestrutura externa das micropartículas. (A1) e (A2): WPC homogeneizado com rotor-estator e temperatura de secagem de 150 °C. (B1) e (B2): WPC homogeneizado com rotor-estator e temperatura de secagem de 180 °C.

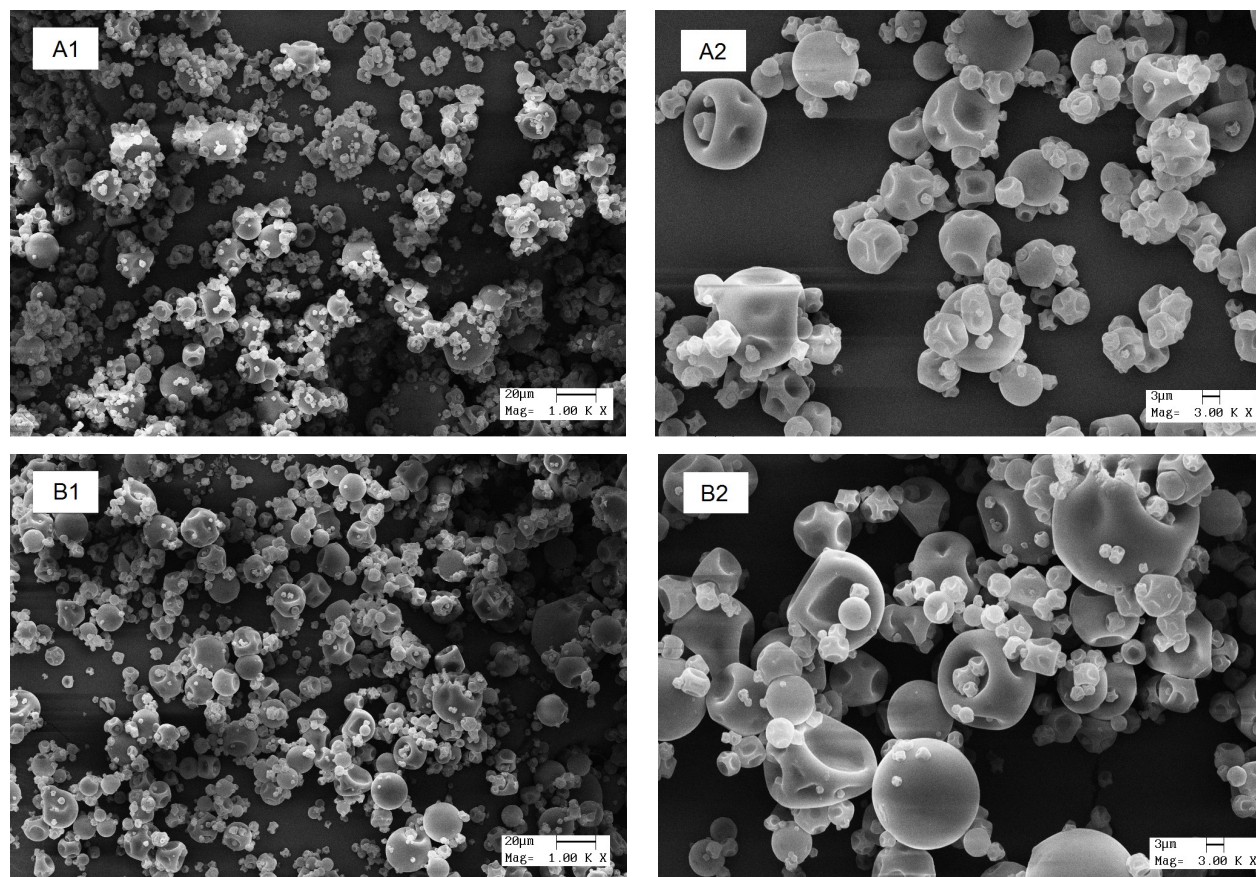


Figura 18: Microestrutura externa das micropartículas. (A-1) e (A-2): WPC emulsificado com Ultrassom e Temperatura de secagem de 150 °C. (B-1) e (B-2): WPC emulsificado com Ultrassom e Temperatura de secagem de 180 °C.

De modo geral, não foram observadas diferenças morfológicas entre as micropartículas, devido à utilização de diferentes temperaturas de secagem ou método de homogeneização (rotor-estator e ultrassom). A influência mais perceptível na morfologia foi decorrente do uso de diferentes materiais de parede.

As micropartículas apresentaram variados tamanhos, típico do processo de *spray drying*, com partículas murchas e rugosas e partículas mais cheias com superfície lisa. Não foram observados orifícios evidentes ou rachaduras, o que é crucial para a não permeabilidade de oxigênio e possível degradação do óleo encapsulado, resultando assim em uma maior estabilidade oxidativa das micropartículas.

As micropartículas produzidas com goma arábica apresentaram estrutura mais murcha e com presença de rugosidades. Já o uso do Hicap® como material de parede resultou em partículas com uma estrutura com superfície mais lisa e mais cheias com formato esférico, comparadas com as produzidas com a goma arábica. As partículas produzidas com WPC apresentaram estruturas parecidas com as partículas produzidas com apenas Hicap.

Na Figura 14 (B-2) é possível observar que algumas partículas que foram produzidas com GA, homogeneizadas com ultrassom e secas à temperatura de 180 °C, apresentaram orifícios/poros que indicam a presença do óleo na matriz do material de parede. Já nas partículas de Hicap® homogeneizadas com ultrassom e secas a 150 °C (Figura 16 A-2) e nas partículas de WPC homogeneizadas com o rotor-estator e secas a 180 °C (Figura 17 B-2) foi possível observar partículas quebradas.

Nos estudos de microencapsulação de óleo de alecrim, Teodoro et al (2014) observaram que as partículas produzidas via atomização tinham formato esférico e com a ocorrência de encolhimento, o que é natural na secagem com o *spray dryer*. Li et al (2015) notaram partículas quase esféricas e com tamanhos variados na microencapsulação por spray drying do óleo de peixe. Sootitawat et al (2005) notaram que o uso de Hicap® como material de parede produziu partículas com superfícies mais lisas quando comparado com outros materiais de parede.

5.3.2 Análise da estabilidade oxidativa

Segundo Velasco et al (2009), a oxidação lipídica de óleos microencapsulados foi muito pouco estudada. Apesar de existir um grande número de métodos analíticos para avaliar a oxidação lipídica, a seleção para um método de análise de um sistema lipídico, como são os óleos microencapsulados, é difícil pelo grande número de fatores que devem ser considerados (VELASCO et al, 2006).

A análise da estabilidade oxidativa pelo método Rancimat tem ganhado aceitação devido ao seu fácil uso e reprodutibilidade (GALLARDO et al, 2013) e é o método mais amplamente aplicado para determinar a susceptibilidade contra a oxidação de óleos e gorduras sob condições aceleradas (VELASCO et al, 2009).

Depois de analisadas as Eficiências de Microencapsulação (5.3.1.1) de todas as micropartículas produzidas, as quatro formulações que apresentaram maior eficiência foram escolhidas para a análise da estabilidade oxidativa pelo método Rancimat. Todas as micropartículas selecionadas eram compostas de HICAP®, variando apenas o método de emulsificação e a temperatura usada durante o *spray drying*. A Tabela 16 apresenta os valores de tempo de indução (h) do método Rancimat para o óleo da semente de maracujá e as quatro micropartículas selecionadas.

Tabela 10: Tempo de Indução (h) do óleo da semente de maracujá e das micropartículas compostas por HiCap® obtido pelo método Rancimat.

Controle	Tempo de Indução (h)
Óleo da semente de maracujá	2,15 ± 0,04
Micropartículas	Tempo de Indução (h)
HiCap® Rotor-estator (150 °C)	5,25 ± 0,35 ^b
HiCap® Rotor-estator (180 °C)	4,95 ± 0,07 ^b
HiCap® Ultrassom (150 °C)	7,5 ± 0,70 ^a
HiCap® Ultrassom (180 °C)	7,8 ± 0,00 ^a

Letras minúsculas: comparação entre as estabilidades oxidativas das micropartículas da mesma coluna.

O tempo de indução do óleo da semente de maracujá determinado pelo método Rancimat foi de 2,15 horas. Halbaut et al (1997) realizaram a mesma análise de estabilidade oxidativa com o óleo de milho e encontraram um valor de tempo de indução de 2,26 horas, o que parece ser característico de óleos poli-insaturados.

Em geral, a microencapsulação do óleo da semente de maracujá aumentou o tempo de indução entre 3 e 4 vezes, resultando em maior proteção das partículas contra a oxidação, comprovando que a microencapsulação é uma boa alternativa para aumentar a estabilidade do óleo. Resultados semelhantes na análise da estabilidade oxidativa pelo método Rancimat foram encontrados por Barroso et al (2014), Eratte et al (2014), Gallardo et al (2013), Velasco et al (2000) e Wang, Adhikari & Barrow (2014) na microencapsulação de óleo de linhaça, óleo de atum, óleo de linhaça, óleo de girassol e óleo de atum, respectivamente.

As formulações que foram emulsificadas pelo ultrassom apresentaram maior tempo de indução, o que significa que este método gerou micropartículas com maior proteção contra a oxidação lipídica. A maior estabilidade oxidativa das micropartículas de Hicap® emulsificadas com o

ultrassom pode ser justificada pelo fato de o ultrassom ter produzido gotas de emulsão menores que o método de rotor-estator, o que resultou em emulsões mais estáveis, garantindo a melhor encapsulação do óleo e, conseqüentemente, melhorando a estabilidade da partícula.

Comparando as temperaturas de secagem do *spray dryer*, notou-se que não houve diferenças significativas no tempo de indução do método Rancimat para as formulações emulsificadas pelo ultrassom e para as emulsões emulsificadas pelo rotor-estator. Sendo assim, a temperatura empregada na secagem para obtenção de micropartículas não interferiu na estabilidade oxidativa da micropartícula.

6. CONCLUSÃO

Na comparação entre os métodos de homogeneização para a mesma densidade energética, o uso do ultrassom mostrou-se mais efetivo por produzir emulsões mais estáveis e de menor diâmetro de gota e micropartículas com maiores eficiências de encapsulação do óleo da semente de maracujá. Também foi verificado que o uso de diferentes temperaturas de secagem (150 e 180 °C) não influenciou a eficiência de encapsulação e a microestrutura externa das partículas.

Para os diferentes materiais de parede estudados, o Hicap® foi a melhor alternativa para a produção de micropartículas via *spray drying* por apresentar os melhores resultados de eficiência e ter produzido partículas com estrutura mais esférica, lisa e cheia, e o estudo da estabilidade oxidativa do óleo pelo método Rancimat comprovou que a microencapsulação resultou em partículas com maior proteção.

Com isso, pode-se dizer que a microencapsulação do óleo da semente de maracujá é uma boa alternativa para a proteção do óleo contra a oxidação, possibilitando um aumento na vida-de-prateleira, estabilidade do produto e desenvolvimento de novos produtos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolver produtos e aplicações para o óleo da semente de maracujá na área alimentícia, como *flavor* para balas e doces e produtos enriquecidos com ácidos graxos insaturados;
- Estudar e avaliar a influência de mais parâmetros durante a microencapsulação de óleo da semente de maracujá, como: o uso de diferentes materiais de parede (diferentes proteínas, gomas e amidos modificados) e combinação entre materiais; variação na concentração de sólidos nas emulsões; uso de diferentes métodos de emulsificação (homogeneizador de alta pressão, microfluidização, membranas);
- Estudar a influência de diferentes parâmetros e condições de operação do *Spray Dryer* durante a secagem, como vazão e pressão do ar, diâmetro do bico e temperaturas de entrada e saída do ar de secagem;
- Secar as formulações compostas com a combinação de maltodextrina (MD:GA, MD:HICAP e MD:WPC), realizar o estudo dos pós formados e comparar com os materiais puros já estudados;
- Estudar a estabilidade oxidativa do óleo microencapsulado durante um período de tempo de armazenamento (30 / 60 / 90 dias);
- Estudar a oxidação lipídica após a formação da emulsão, pré-homogeneização, homogeneização e a produção das partículas;
- Caracterizar o óleo da semente de maracujá em relação à composição de voláteis, pela análise de cromatografia gasosa acoplada ao detector de massa (CG-MS);

8. BIBLIOGRAFIA:

ABBAS, S.; HAYAT, K., KARANGWA, E.; BASHARI, M.; ZHANG, X. An overview of ultrasound-assisted food-grade nanoemulsions, **Food Eng. Rev.** 5, p. 139-157. 2013.

AMRITA, K.; DABUR R. S & KAPOOR, C. M. Application of microencapsulation technology in dairy industry. **Indian Food Industry**, n. 18, p. 57-64, 1999.

AOAC, Official Methods of Analysis, 16o ed. Association of Official Analytical Chemistry, Washington DC, EUA, 1997

AOCS. American Oil Chemist's Society. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. 5. ed. Champaign, USA, 2004.

APINTANAPONG, M. & NOOMHORM, A. The use of spray-drying to microencapsulate 2-acetyl-pyrroline, a major flavour componente of aromatic rice. **International Journal of Food Science and Technology**, n. 38, p. 95-102, 2003.

ASHOKKUMAR, M. Applications of ultrasound in food and bioprocessing. **Ultrasonics Sonochemistry** 25, p. 17-23. 2015.

ASHOKKUMAR, M.; MASON, T.; Sonochemistry. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons. 2007.

AZEVEDO, M. A. M. Análise de valoração dos impactos ambientais e da demanda de fitoterápicos oriundos do maracujá do Brasil. **Revista da FAE**. Jan/Jun 2008.

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.1-12, 2008.

BALS, A; KULOZIK, U. Effect of pre-heating on foaming propertier of whey protein isolate using a membrana foaming apparatus. **International Dairy Journal**, v. 13, p. 903-908. 2003.

BARANAUSKIENE, R.; VENSKUTONIS, P.R.; DEWETTINCK, K.; VERHÉ, R. Properties of oregano (*Origanum vulgare* L.), citronella (*Cymbopogon nardus* G.) and marjoram (*Majorana hortensis* L.) flavors encapsulated into milk protein-based matrices. **Food Research international** 39: 413-425. 2006.

BARROSO, A. K. M.; PIERUCCI, A. P. T. R.; FREITAS, S. P.; TORRES, A. G.; ROCHA-LEÃO, H. M. Oxidative stability of sensory evaluation of microencapsulated flaxseed oil. **Journal of Microencapsulation** 31(2), p. 193-201. 2014.

BECHER, P. Emulsions: Theory and practice. Oxford: Oxford University Press. 2001.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. Química de Processamento de Alimentos. São Paulo, Varela, 151p. 1992.

BROWNLIE, K. Marketing Perspective of Encapsulation Technologies in Food Applications. In: **Encapsulation and controlled Release Technologies in Food Systems**. Edited by Jamileh M. Lakkis. Blackwekk Publishing, 1ª edição, 2007.

BYLAITĖ, E.; VENSKUTONIS, R. & MAPDPIERIENĖ, R. Properties of caraway (*Carum carvi* L.) essential oil encapsulated into milk protein-based matrices. **Eur Food Res Technol** 212: 661-670. 2001.

CAMPO, M. M., NUTE, G. R., HUGHES, S. I., ENSER, M., WOOD, J. D. & RICHARDSON, R. I. Flavour perception of oxidation in beef. **Meat Science** 72(2): 303-311. 2006.

CANSELIER, J. R.; DELMAS, H.; WILHELM, A. M. & ABISMAIL, B. Ultrasound emulsification – an overview. **Journal of Dispersion Science and Technology**, 23, p. 333-349. 2002.

CHANDRAPALA, J.; OLIVER, C.; KENTISH, S.; ASHOKKUMAR, M. Ultrasonics in Food Processing. **Ultrasonics Sonochemistry**, 19, p.975-983; 2012.

CHANG, Y. I.; SCIRE, J.; JACOBS, B. Effect of particle size and microstructure properties on encapsulated Orange oil. **Flavor Encapsulation** 370, p. 87-102. 1988

CHARVE, J. & REINECCIUS, G.A. Encapsulation Performance of Proteins and Traditional Materials for Spray Dried Flavors. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 57, 2486-2492. 2009.

CHAU, C. F.; HUANG, Y. L. Characterization of passion fruit seed fibres – a potential fibre source. **Food Chemistry** 85, 2004, p.189-194

COELHO, A. A. Caracterização física e química dos frutos em função do tamanho e estado de amadurecimento do maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*). Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro. 2008

COUTO, P. G. Óleo da semente do maracujá (*Passiflora edulis*, f. *flavicarpa*, *DEG*): caracterização, estabilidade e análise sensorial. Dissertação de Mestrado – Ciências e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Seropédica, 1996

CRONQUIST, A. An integrated system of classification of flowering plants. New York: Columbia University, 1262p. 1981.

CZYHRINCIW, N. Tropical Fruit Technology. *Advances in Food Research*. 17:153-214, 1969.

DAMODARAN, S. Amino acids, peptides and proteins. In: Fennema OR, editor. *Food chemistry*, 3rd ed. New York: Marcel Dekker, p. 321-340. 1996.

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

DICKINSON, E. *An introduction to food hydrocolloids*. Oxford, UK: University Press, 1992.

DICKINSON, E. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. **Food Hydrocolloids**, n. 17, p.25-39, 2003.

DOMIAN, E.; BRYNDA-KOPYTOWSKA, A.; CENKIER, J. SWIRYDOW, E. Selected properties of microencapsulation oil powders with commercial preparations of maize OSA starch and trehalose. **Journal of Food Engineering**, 152, p. 72-84. 2015.

DOKIC, P.; DOKIC, L.; DAPCEVIC, T.; KRSTONOSIC, V. Colloid Characteristics and Emulsifying Properties of OSA Starches. **Progr Colloid Polym Sci** 135: 48-56. 2008.

DZIEZAK, J. D. Microencapsulation and encapsulated ingredients. **Food Technology**, Chicago, v. 42, n. 4, p. 136-151. 1988.

ERATTE, D.; WANG, B.; DOWLING K.; BARROW, C.J.; ADHIKARI, B.P. Complex coacervation with whey protein isolate and gum arabic for the microencapsulated of ômega-3 rich tuna oil. **Food Funct.** 5, p. 2743-2750. 2014.

FERRARI, R.A, COLUSSI, F e AYUB, R.A. Caracterização de subprodutos da industrialização do maracujá – aproveitamento das sementes. **Rev. Bras. Frutic.**, Jaboticabal – SP, v. 26, n. 1, p 101-102, Abril 2004.

FERRAZ, J. V.; LOT, L. Fruta para consumo in natura tem boa perspectiva de renda. In: **AGRIANUAL 2007**: Anuário da Agricultura Brasileira. Maracujá. São Paulo: FNP Consultoria e comércio, p.387-388. 2006.

FLOURY, J.; DESRUMAUX, A.; AXELOS, M. A. V. & LEGRAND, J. Effect of high pressure homogenisation on methylcellulose as food emulsifier. **Journal of Food Engineering**, 58, 227-238. 2003.

FONSECA, H.; NOGUEIRA, J. N., & MARCONDES, A. M. S. Teor de ácido ascórbico e beta-caroteno em frutas e hortaliças brasileiras. **Arch. Latinoamericanos de Nutrición**, 19(1):9-16m. 1969

FORSYTHE, C. E.; PHINNEY, S. D.; FERNANDEZ, M. L.; QUANN, E. E.; WOOD, R. J.; BIBUS, D. M.; KRAEMER, W. J.; FEINMAN, R. D.; VOLEK, J. S. Comparison of low fat and low carbohydrate diets on circulating fatty acid composition and markers of inflammation. **Lipids** 43(1) p. 65-77. 2008.

FUCHS, M.; TURCHIULLI, C.; BOHIN, M.; CUVELIER, M.E.; ORDANNAUD, C.; PEYRAT-MAILLARD, M. N.; DUMOULIN, E. Encapsulation of oil in powder using spray drying and fluidized bed agglomeration. **Journal of Food Engineering**, v. 75, n 1, p. 27-35, 2006.

GALLARDO, G.; GUIDA, L.; MARTINEZ, V.; LÓPEZ, M. C.; BERNHARDT, D.; BLASCO, R.; PEDROZA-ISLAS, R.; HERMIDA, L. Microencapsulation of Linseed oil by spray drying for functional food application. **Food Research International** 5, p. 473-482, 2013.

GARCIA, L. C.; TONON, R.V.; HUBINGER, M. D. Effect of Homogenization Pressure and Oil Load on the Emulsion Properties and the Oil Retention of Microencapsulated Basil Essential Oil (*Ocimum basilicum* L.). **Drying Technology**, v. 30, p. 1412-1421, 2012.

GHARSALLAOUI, A.; ROUDAUT, G.; CHAMBIN, O.; VOILLEY, A.; SAUREL, R. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: an overview. **Food Research International**, n. 40, p. 1107-1121, 2007

GHOSH, S. K. Functional coatings and microencapsulation: a general perspective, in: Swapan Kumar Ghosh (ed.) *Functional Coatings*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. p. 1-28, 2006.

GOUIN, S. Microencapsulation: Industrial appraisal of existing Technologies and trends. *Trends in Food Science and Technology*, n. 15, p. 330-347, 2004.

GRAY, D. Handbook of Amer. Institute of Physics, 2nd Ed., Ed., McGrawHill, New York, p. 3. 1963.

GULSAH, C. & DIRIM, S.N. The effect of different drying processes and the amounts of maltodextrin addition on the powder properties of sumac extract powders. **Powder Technology**, 287, 308-314. 2016.

HALBAUT, L.; BARBÉ, C.; ARÓZTEGUI, M.; DE LA TORRE, C. Oxidative stability of semi-solid excipient mixtures with corn oil and its implication in the degradation of vitamin A. **International Journal of Pharmaceutics** 147, p. 31-40. 1997.

HEINONEN, O. P.; ALBANES, D.; VIRTAMO, J.; TAYLOR, P. R.; HUTTUNEN, J. K.; HARTMAN, A. M.; HAAPAKOSKI, J.; MALILA, N.; RAUTALAHTI, M.; RIPATTI, S.; MAENPAA, H.; TEERENHOVI, L.; KOSS, L.; VIROLAINEN, M.; EDWARDS, B. K. Prostate cancer and supplementation with alpha-tocopherol and beta-carotene: incidence and mortality in controlled trial. **Journal of the National Cancer Institute**, v. 90, n. 6, p. 440-446, 1998.

HOGAN, S. A.; MCNAMEE, B. F.; O'RIORDAN, E. D.; O'SULLIVAN, M. Emulsification and microencapsulation of sodium caseinate/carbohydrate blends. **International Dairy Journal**, v. 11, p. 137-144, 2001.

HUNTER, R, J. Zeta Potential in colloid science. London: Academic Press. 1981.

IBGE, Produção Agrícola Municipal, 2012. Consultado em 17/05/2014.

IMAGI, J.; KAKO, N. & MATSUNO, R. Entrapment of liquid lipids in matrixes of saccharides. **Journal Food Engineering** 12, 207-222. 1990.

INSLAM, A. M.; PHILLIPS, G.O.; SLJIVO, A.; SNOWDEN, M.J. & WILLIAMS, P.A.. A review of recente developments on the regulatory, structural and functional aspects of gum arabic. **Food Hydrocolloids**, 11, 493-505. 1997.

JAFARI, S. M.; ASSADPOOR, E.; HE, Y.; BHANDARI, B. Encapsulatin 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. Role of Powder Particle size on the Encapsulation Efficiency of Oils during Spray Drying. **Drying Technology**, 25: 1091-1099. 2007.

JAMBRAK, A.R.; MASON, T.J.; LELAS, V.; PANIWNKY, L. & HERCEG, Z. Effect of ultrasound treatment on particle size and molecular weight of whey proteins. **Journal of Food Engineering** 121, 15-23.2014.

JYOTHI, N. V. N., PRASANNA, P. M.; SAKARKAR, S. N.; PRABHA, K. S.; RAMAIAH, P. S.; SRAWAN, G. Y. Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency. **Journal of Microencapsulation**, v. 27, n. 3, p. 187-197, 2010.

KENYON, M. M. Modified starch, maldextrin and corn syrup solids as wall materials for food encapsulation. In: S. J. Risch & G. A. Reineccius (eds), Encapsulation and controlled release of food ingredients. **ACS Symposium series**, Vol. 590, p. 42-50, Washinton, DC, 1995.

KIM, K. D. & MORR, C. V. Microencapsulation Properties of Gum Arabic and Several Food Proteins: Spray-dried Orange Oil Emulsion Particles. **J. Agric. Food Chem.**, n. 44, p. 1314-1320. 1996.

KINSELLA, J. E. Milk proteins: physical and functional properties. **CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, 21, 197-262. 1984.

KIRBY, B. J. & HASSELBRINK, E. F. Zeta Potential of microfluidic substrates: 1. Theory, experimental techniques and effects on separations. **Electrophoresis** 25, 187-202. 2004.

KOBORI, C. N.; JORGE, N. Caracterização dos óleos de algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos industriais. **Ciênc. Agrotec.** Lavras, v. 9, n. 5, p. 1008-1014, 2005.

LEE, S. J. & ROSENBERG, M. Preparation and properties of glutaraldehyde cross-linked whey protein-based microcapsules containing theophylline. **Journal of Controlled Release**, v. 61, p. 123-136, 1999.

LEONEL, S.; LEONEL, M.; DUARTE-FILHO, J. Principais produtos e subprodutos obtidos do maracujazeiro. *Informe Agropecuário*, n. 21, p. 86-88, 2000.

LI, J.; XIONG, S.; WANG, F.; REGENSTEIN, J. M.; LIU, R. Optimization of Microencapsulation of Fish Oil with Gum Arabic/Casein/Beta-Cyclodextrin Mixtures by Spray Drying. **Journal of Food Science**, vol. 80, nr. 7. 2015.

LIMA, M. M. Competividade da cadeia produtiva do maracujá na RIDE. 2001. 171p Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias) – Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Brasília, Brasília, 2001.

LIU, Z.; ZHOU, J.; ZENG, Y. & OUYANG, X. The enhancement and encapsulation of *Agaricus bisporus* flavor. **Journal of Food Engineering**, n. 65, p. 391-396, 2004.

LOPES, R. M.; SEVILHA, A. C.; FALEIRO, F. G.; DA SILVA, D. B.; VIEIRA, R. F., AGOSTINI-COSTA, T. S. Estudo Comparativo do Perfil de Ácidos Graxos em Sementes de *Passifloras* nativas do Cerrado Brasileiro. **Rev. Bras.. Frutic.** Jaboticabal, v. 32, n. 2, p. 498-506, junho 2010.

MAA, Y. F, HSU, C. Liquid-liquid emulsification by rotor/stator homogenization. **Journal of Controlled Release**, 38, 219-228. 1996a.

MAA, Y. F. & HSU, C. Liquid-liquid emulsification by static mixers for use in microencapsulation. **Journal of Microencapsulation** 13, 419-433. 1996b.

MAHMOUD, I. M. Physicochemical and functional properties of protein hydrolyzate in nutritional products. **Food Technology**, 48, 89-95. 1994.

MALACRIDA, C. G.; JORGE, N. Yellow Passion Fruit Seed Oil (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*): Physical and Chemical Characteristics. **Brazilian Archives of Biology and Tecnology**. Vol. 55, n.1, p. 127-134, 2012.

MARTIN, C. A. ; ALMEIDA, V. V.; RUIZI, M.R.; VISENTAINER, J.E. L.; MATSHUSHITA, M.; SOUZA, N. E.; VISENTAINER, J. V. Ácidos graxos poli-insaturados ômega-3 e ômega-6: importância e ocorrência em alimentos. **Rev Nutr**, n. 19, p. 761-770, 2006.

MARTINS, I. M.; BARREIRO, M.F.; COELHO, M.; RODRIGUES, A. E. Microencapsulation of essential oils with biodegradable polymeric carries for cosmetic applications. **Chemical Engineering Journal**, n. 245, p. 191-200, 2014

MCCLEMENTS, D. J. **Food Emulsions. Principles, Practices and Techniques**. 2nd. Florida: CRC Press, 2005.

MCCLEMENTS, D. J. Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability. **Food Science and Nutrition**, v. 47, n. 7, p. 641-649, 2007.

MCCLEMENTS, D. J. Emulsion Design to Improve Delivery of Functional Lipophilic Components. **Annual Review of Food Science and Technology**, 1:241-69, 2010.

MEDINA, J. C.; GARCIA, J. L. M.; LARA, J. C.; TOCCHINI, R. P.; HASHIZUME, T.; MORETTI, V. A.; do CANTO, W. L.; Maracujá – da cultura ao processamento e comercialização. Série Frutas Tropicais – 9. Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1980.

MELETTI, L. M. M. Avanços na cultura do maracujá no Brasil. **Rev. Bras. Frutic.** Vol. 33, Jaboticaval, outubro 2011.

MITRI, K.; SHEGOKAR, R.; GOHLA, S.; ANSELM, C.; MULLER, R.H. Lipid nanocarriers for dermal delivery of lutein: Preparation, characterization, stability and performance. **International Journal of Pharmaceutics** 414, p. 267-275. 2011.

MOBIUS, D. & MILLER, R. Drops and bubbles in interfacial research. **Interface Science**, vol. 6, pages v-ix, 1998.

MOHAN, S. & NARSIMHAN, G. Coalescence of protein-stabilized emulsions in a high-pressure homogenizer. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 192, p. 1-15. 1997.

MONGENOT, N.; CHARRIER, S.; CHALIER, P. Effect of Ultrasound Emulsification on Cheese Aroma Encapsulation by Carbohydrates. **J. Agric. Food Chem.** 48, p. 861-867. 2000.

MORRISSEY, P. A.; SHEEHY, P. J. A.; GAYNOR, P. Vitamin E. **American Journal of Clinical Nutrition**, Bethesda, v. 62, p. 260-264. 1994.

MORTENSON, M. A. & REINECCIUS, G. A. Encapsulation and release of menthol. Part 1: the influence of OSAN modification of carriers on the encapsulation of l-menthyl by spray-drying. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 23, p. 392-397. 2008.

MUA, J.P.; JACKSON, D.S. Relationships between functional attributes and molecular structures of amylose and amylopectin fractions from corn starch. **Journal of Agriculture Food Chemistry**. New York, v. 45, p. 3848-3854. 1997.

MURRAY, B. S. Stabilisation of bubbles and foams. Current Opinion in **Colloid & Interface Science** 12, p. 232-241. 2007.

OGAWA, S.; DECKER, E. A. & MCCLEMENTS, D. J. Production and characterization of O/W emulsions containing cationic droplets stabilized by lecithin-chitosan membranes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 51, 2806-2812. 2003.

OLIVEIRA, L. F.; NASCIMENTO, M. R. F.; BORGES, S. V.; RIBEIRO, P. C. N.; RUBACK, V. R. Aproveitamento alternativo da casca do maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* F. Flavicarpa) para a produção de doce em calda. **Cien. Tecnol. Aliment.**, n. 22, p. 259-262, 2002.

OLIVEIRA, R. C.; DAVANTEL, S. T.; GIMENES, M. L. The Extraction of passion fruit oil with green solvents. **Journal of Food Engineering**, n. 117, p. 458-463, 2013.

OTAGAKI, K.K. & MATSUMOTO, H. Nutritive values and utility of passion fruit by products. **J Agric Food Chem** 6, p. 54-57. 1958.

PARAMITA, V.; IIDA, K.; YOSHII, H.; FURUTA, T. Effect of feed liquid temperature on the structural morphologies of d-limonene microencapsulated powder and its preservation. **Journal Engineering and Physical Properties**, v. 75, n. 1, p. E 39-E45, 2010.

PEDROZA-ISLAS, R.; MACIAS-BRAVO, S. & VERNON-CARTER, E.J. Oil thermos-oxidative stability and surface oil determination of biopolymer microcapsules. **REVISTA MEXICANA DE ENGENIERIA QUIMICA**, vol. 1, 37-44. 2002.

PERRIER-CORNET, J. M.; MARIE, P.; GERVAIS, P. Comparison of emulsification efficiency of protein-stabilized oil-in-water emulsions using jet, high pressure and colloid mill homogenization. **Journal of Food Engineering**, v. 66, p. 211-217, 2005.

POVEY, M. J. W. & MASON, T. J. Ultrasound in food processing. New York, Usa: Blackie Academic & Professional. 1998.

POVEY, M. J. K. & MCCLEMENTS, D. J. Food Colloids, p. 306. Eds. R. BEE, P. Richmond and J. Mingins. Royal Society of chemistry. London. 1989.

PRASAD, J. Pectin and oil from passion fruit waste. **Fiji Agricultural Journal**, Suva, New Zealand, 42:45-8, 1980.

RAJA, K.C.M.; SANKARIKUTTY, B., SREEKUMAR, M., HAYALEKSHMY, A. & NARAYANAN, C. S. Material characterization studies of maltodextrin sampe for use of wall material. *Starch-Stake*, 41(8), 298-303. 1989.

RÉ, M.I. Microencapsulation by spray drying. **Drying Technology** , 16(6), 1195-1236. 1998.

REINECCIUS, G.A. Spray-drying of food flavor, in Flavor Encapsulation. Edited by S. J. Risch, G. A. Reineccius. **ACS Symposium Series 370**; American Chemical Society; Washington, DC; CH. 7, 55-66, 1988.

REINECCIUS, G. A. Multiple-core encapsulation. THIES, C. *Microencapsulation of Food Ingredients*. Edited by Per Vilstrup. Leatherhead Publishing, 1ª edição, Inglaterra, 2001.

REINECCIUS, G.A.; WARD, F.M.; WHORTON, C. & ANDON, S.A. Developments in gum acacias for the encapsulation of flavors, In: Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients, pp. 161-168. **ACS Symosium Series 590**. 1995.

RIDDICK, T. M. Control of Colloid Stability through Zeta Potential. Zeta-Meter Inc. Via Livingston Publishing Company, Wynnewood, 1968.

RISCH, S. J. Encapsulation: Overview of uses and Techniques. *Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients*. Edited by Sara J. Risch e Gary A. Reineccius. **ACS Symposium series**; Washington, DC; 1995.

RIZZI L.C., RABELLO, L. A., MAROZINI FILHO, W.; SAVASAKI, E. T., KAVATI, R. Cultura do maracujá-azedo. Campinas: coordenadoria de assistência Técnica integral, SAA, 23p (Boletim Técnico,235). 1998.

ROSENBERG, M.; KOPELMAN, I.J. & TALMON, Y. Factors affecting retention in spray-drying microencapsulation of volatile materials. **J. Agric. Food Chem** 38: 1288-1294. 1990.

ROSENBERG, M. & SHEU, T-Y. Microencapsulation of volatiles by spray-drying in whey protein-based wall systems. **International Dairy Journal**, 6, 273-284. 1996.

ROSENBERG, M.; YOUNG, S.L. Whey protein as microencapsulation agents, Microencapsulation of anhydrous milkfat-structure evaluation. **Food Structure**, v.12, n.1, p.31-41, 1993.

RUGGIBRO, C. Cultura do maracujazeiro. Ribeirão Preto: Unesp, 1987.

SANT'ANNA, E.S.; TÔRRES, R. C. O.; PORTO, A.C.S. Avaliação de diferentes métodos cromatográficos na determinação de ácidos graxos em sementes de maracujá (*Passiflora edulis f. flavicarpa*). B. CEPPA, Curitiba,, v. 19, n.1, p. 85-94. 2001.

SHAHIDI, F.; HAN, X. Q. Encapsulation of Food ingredients. Critical Review in **Food Science and Nutrition**, n. 33, p. 501-547, 1993.

SHEPHERD, R.; ROBERTSON, A.; OFMAN, D. Dairy glycoconjugate emulsifiers: casein-maltodextrins. **Food Hydrocolloids**, v. 14, p. 281-286, 2000.

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** 56, p. 71-83. 2016.

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 stabilizes by biopolymers. **Food Hydrocolloids** 46, p. 1-13. 2015.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F.; FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. Química Nova, n. 22, p. 94-103. 1999.

SOOTTITANTAWAT, A.; YOSHII, H.; FURUTA, T.; OHKAWARA, M.; LINKO, P. Microencapsulation by spray drying: influence of emulsion size on the retention of volatile compounds. **Journal of Food Science**, 68(7), p. 2256-2263. 2003.

SOOTTITANTAWAT, A.; TAKAYAMA, K.; OKAMURA, K.; MURANAKA, D.; YOSHI, H.; FURUTA, T.; OHKAWARA, M.; LINKO, P. Microencapsulation of l-menthol by spray-drying and its release characteristics. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 6, p. 163-170, 2005b.

STEFFE, J. F. Chapter 1 "Introduction to Rheology". In STEFFE, J. F. Rheological methods in food process engineering. Freeman Press, 2 ed, p. 1-91. 1996.

SUN, Y.E., WANG, W.D., CHEN, H.W., LI, C. Autoxidation of Unsaturated Lipids in Food Emulsion. **Food Science and Nutrition**, 51:5, 453-466. 2011.

TEIXEIRA, C. G.; CASTRO, J. V.; TOCCHINI, R.P.; NISIDA, A. L. A. C.; HASHIZUME, T.; MEDINA, J.C.; TURATTI, R.S.L.; BLISKA, F.M.; GARCIA, E.B.; Maracujá: cultura, matéria-prima, processamento e aspectos econômicos. Série Frutas Tropicais 9. Segunda edição. ITAL – Campinas, 1994.

TEIXEIRA, M. I.; ANDRADE, L. R.; FARINA, M.; ROCHA-LEAO, M.H.M. Characterization of short chain fatty acid microcapsules produced by spray drying. **Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular systems** 24(5), p. 652-548. 2004.

TEODORO, R. A. R.; FERNANDES, R. V. B.; BOTREL, D. A.; BORGES, S. A.; SOUZA, A. U. Characterization of Microencapsulated Rosemary Essential Oil and Its Antimicrobial Effect on Fresh Dough. **Food Bioprocess Technol**, 7:2560-2569. 2014.

TESCH, S.; GERHARDS, C. & SCHUBERT, H. Stabilization of emulsions by OSA starches. **Journal of Food Engineering** 54, 167-174. 2002.

THEVENET, F. Acacia gums. **Flavor Encapsulation**: 37-44, 1988.

THIES, C. Microencapsulation: What it is and purpose. *Microencapsulation of Food Ingredients*. Edited by Per Vilstrup. Leatherhead Publishing, 1ª edição, Inglaterra, 2001.

TONTUL, I. & TOPUZ, A. Influence of emulsion composition and ultrasonication time on flaxseed oil powders properties. **Powder Technology** 264, p. 54-60. 2014.

TONTUL, I.; & TOPUZ, A. Mixture Design Approach in Wall Material Selection and Evaluation of Ultrasonic Emulsification in **Flaxseed Oil Microencapsulation**. *Drying Technology*, 31: 1362-1373. 2013.

TRUBIANO, P. C. Succinate and substituted succinic derivatives of starch. In O. B. Wurzburg (Ed.), *Modified starches: Properties and uses*. pp. 131-147. Boca Raton FL: CRC Press. 2007.

TRUBIANO, P.C. & LACOURSE, N.L. Emulsion-stabilizing starches: use in flavor encapsulation. In: **Flavor Encapsulation**, pp. 5-54. ACS Symposium Series 370. 1989.

TUBEROSO, C. I. G.; KOWALCZYK, A.; SARRITU, E.; CABRAS, P. Determination of antioxidant compounds and antioxidant activity in commercial oilseeds for food use. **Food Chem.** 103(4):1494-501. 2007.

VELASCO, J.; DOBARGANES, C.; HOLGADO, F.; MARQUEZ-RUIZ, G. A follow-up oxidation study in dried microencapsulated oils under the accelerated conditions of the Rancimat Test. **Food Research International** 42, p. 56-62. 2009.

VELASCO, J.; MARMESAT, S.; DOBARGANES, C.; MARQUEZ-RUIZ, G. Heterogenous Aspects of Lipid Oxidation in Dried Microencapsulated Oils. **J. Agric. Food. Chem.** 54, p. 1722-1729. 2006.

VERLEYEN, T.; DYCK, S. V.; ADAMS, C. A. Chapter 9: "Accelerated Stability tests". In: KAMAL-ELDIN, A.; POKORNY, J. *Analysis of Lipid Oxidation*, p. 210-233. 2005.

VIEIRA, M. A. R. Caracterização dos Ácidos Graxos das sementes e Compostos Voláteis dos frutos de espécies do gênero *Passiflora*. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências Agronômicas, UNESP, Botucatu. 81p., 2006.

WANG, B.; ADHIKARI, B. & BARROW, C.J. Optimisation of the microencapsulation of tuna oil in gelatina-sodium hexametaphosphate using complex coacervation. **Food Chemistry** 158, p. 358-365. 2014.

WARAHO, T., MCCLEMENTS, J. , DECKER, E. A. Mechanisms of lipid oxidation in food dispersions. Trends in **Food Science & Technology** 22: 3-13. 2011.

WESTING, L.L REINECCIUS, G.A. & CAPORASO, F. Shelf-life of orange oil: effects of encapsulation by spray-drying, extrusion and molecular inclusion. In: **Flavor Encapsulation**, pp. 110-123. ACS Symposium series 370. 1989.

WILLIAMS, R. A.; XIE, C. G.; BRAG, R. AND AMARASINGHE, P. K. Colloids and Surfaces, 43. 1990.

WILSON, N.; SHAH, N. P. Microencapsulation of vitamins, **ASEAN Food Journal**, . v 14, p. 1-14, 2007.

YAN, H. & ZHENG BIAO, G. U. Morfology of modified starches prepared by diferente mthods. **Food Research International**, v. 43, p. 767-772. 2010.

YOUNG, S. L.; SARDA, X. & ROSENBERG, M. Microencapsulation Properties of Whey Proteins. 2. Combination of Whey Proteins with Carbohydrates. **J. Dairy Sci** 76: 2878-2885. 1993.

XIE, Y-I.; ZHOU, H-M.; LIANG, X-H.; HE, B.S. & HAN, X.X. Study on the Morphology, Particle Size and termal propertiers of Vitamin A Microencapsulated by Starch Octenylsussiniate. **Agricultural Sciences in China**, 9(7): 1058-1064. 2010.