



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS



**Secagem por atomização e microencapsulação de óleo de
laranja: estudo das propriedades da emulsão e do tipo de
material de parede sobre as características do pó e a
estabilidade de D-Limoneno.**

Paula Andrea Osorio Carmona

Engenheira de Alimentos

Prof^ª. Dr^ª. Míriam Dupas Hubinger

Orientadora

**Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia de Alimentos
da Universidade Estadual de Campinas
para obtenção do Título de Mestre em
Engenharia de Alimentos.**

Campinas, Março de 2011.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

Os5s Osorio Carmona, Paula Andrea
Secagem por atomização e microencapsulação de óleo de laranja:
estudo das propriedades da emulsão e do tipo de material de parede
sobre as características do pó e a estabilidade de D-limoneno / Paula
Andrea Osorio Carmona. -- Campinas, SP: [s.n], 2011.

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

1. Microencapsulação. 2. Óleo de laranja. 3. Emulsões. 4.
Eficiência de encapsulação. 5. Estabilidade oxidativa. I. Hubinger,
Miriam Dupas. II. Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de
Engenharia de Alimentos. III. Título.

cars/bibfea

Título em inglês: Spray drying and microencapsulation of orange oil: study of the emulsion
properties and the wall material type on the powder characteristics and the D-
limonene stability

Palavras-chave em inglês (Key words): Microencapsulation, Orange oil, Emulsions,
Encapsulation efficiency, Oxidative stability

Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Miriam Dupas Hubinger

Renata Valeriano Tonon

Rosiane Lopes da Cunha

Programa de Pós Graduação: Programa em Engenharia de Alimentos

Este exemplar corresponde à redação final da dissertação de mestrado **Secagem por atomização e microencapsulação de óleo de laranja: estudo das propriedades da emulsão e do tipo de material de parede sobre as características do pó e a estabilidade de D-Limoneno** defendida em ____/____/____ por Paula Andrea Osorio Carmona, aprovado pela comissão julgadora em ____/____/____.

Profª. Drª. Míriam Dupas Hubinger
Orientadora – FEA/UNICAMP

Dra. Renata Valeriano Tonón
Membro Titular – EMBRAPA/RJ

Profª. Drª. Rosiane Lopes da Cunha
Membro Titular – FEA/UNICAMP

Prof. Dr. Carlos Raimundo Ferreira Grosso
Membro Suplente – FEA/UNICAMP

Prof. Dr. Kil Jin Park
Membro Suplente – FEAGRI/UNICAMP

Dedicatória

Dedico este trabalho ao meu pai, Fredy, por ser pai e mãe, por ser um exemplo constante em minha vida de dedicação, entrega, responsabilidade, perseverança e amor, e ao meu adorado irmão Esteban, quanto saudade senti de você quando vim para o Brasil, fiquei com um buraco no meu coração, obrigada pela sua complicidade, amor e afeto.

Obrigada Luly, por chegar as nossas vidas, por ser essa pessoa tan maravilhosa e doce, por criarmos com tanto amor, por todos os conselhos, compreensão, paciência e por estar sempre tão pendente, obrigada por apoiar nossa formação e inculcarnos a superação.

Obrigada a vocês por todas suas orações, por estar sempre presentes e por fazer de mim o que sou.

Mai, obrigada pela proteção lá de cima.

Dedico também este trabalho à minha metade essencial, meu verdadeiro anjo da guarda. Lucas, agradeço a Deus por ter te conhecido e tenho certeza que foi Ele que te colocou no meu caminho. Obrigada pelas experiências compartilhadas juntos durante estes quase dois anos, que tornaram e tornam as coisas possíveis, pela inestimável ajuda com dedicação e comprometimento absolutos, pela compreensão, tranquilidade, força, paciência, apoio e incentivo. Obrigada por chegar a minha vida, por dar todo de você para o alcance de nossas metas, e, principalmente, por caminharmos na mesma direção com muito amor, confiança e respeito.

PS: Te amo muito!...

Agradecimentos

Agradeço a Deus por ter me escolhido, por ter guiado meus passos todos dos dias, por ter escutado as minhas orações, pelos ensinamentos e pelo amor eterno.

Ao Dr. William Narváez, por ter despertado meu interesse pela pesquisa, por incentivarme a seguir com o posgrado, pelos seus conselhos, apoio e sua amizade. Obrigada pela confiança conferida a mim.

Agradeço a Diego Narváez por fornecerme todas as informações sobre a FEA e a UNICAMP, por estar pendente do meu ingresso, obrigada pela sua confiança, por me apoiar quando cheguei em Campinas, pela amizade. Obrigada por fazer possível que eu pudesse fazer o mestrado.

À UNICAMP, em especial à Faculdade de Engenharia de Alimentos e ao Departamento de Engenharia de Alimentos, pela oportunidade e pela estrutura oferecida para a realização desse trabalho.

Obrigada a Miriam pela orientação, paciência e ensinamentos durante a realização deste trabalho. Meus irrestritos agradecimentos pela oportunidade desde o começo e durante todo o tempo na UNICAMP.

Às entidades e empresas pela doação do material utilizado nesta pesquisa: COLLOIDS NATURELS BRASIL, pela goma arábica; CORN PRODUCTS, pela maltodextrina; ARLA FOODS INGREDIENTS, pelo concentrado protéico de soro de leite; CITROSUCO FISCHER S/A, pelo óleo essencial de laranja; DOREMUS e SILAEX pelo antiespumante.

Obrigada a Camila e João, por abrirem as portas da moradia, pela acolhida, pelos terços juntos, pela companhia e também pela sua amizade durante minha estadia em Campinas.

A Sylvia pela grande amizade, confiança, segredos compartilhados, por sempre estar presente em todos os momentos felizes e tristes durante o mestrado. Obrigada pelos bons momentos que passamos juntas!.

Aos amigos preciosos que fiz ao longo desses dois anos de convivência, estarão sempre no meu coração, Fran, Gus, Thalita, Nelson, Suji, Telma, Suzan, Lorena, Cris, Kali, Renato e Thereza. Obrigada pela sua amizade, alegria, apoio, pelos momentos de descontração, pelos almoços, por fazer a minha estadia em campinas mais amável, por ajudar aliviar a dor de estar fora do meu país. Como vou sentir saudades de vocês queridos amigos....

Ao Prof. Dr. Carlos Grosso, pela concessão do uso do Master Sizer e do microscópio de seu laboratório, e pela disponibilidade e boa vontade em ajudar, todas as vezes em que precisei.

Às técnicas Joyce (LEP/FEA) e Yara (DEPAN/FEA), pela ajuda incondicional, tanto na realização de análises como na utilização de equipamentos. Yara, obrigada pela paciência, por seu competente trabalho e pelas agradáveis conversas.

Ao Gustavo, quero expressar a minha gratidão pela sua amizade e por sua ajuda irrestrita e constante disponibilidade durante as análises de Cromatografia Gasosa. Ah! quase esqueço, obrigada Gus por todas as caronas! Rsrs.

À Vó Gilma pelas orações e carinho.

À Profa. Dra. Rosiane pelo empréstimo do reômetro e o homogeneizador a alta pressão.

À Mari pela enorme ajuda com as análises no reômetro e à Rejane pela sua paciência e ajuda com o uso do homogeneizador a alta pressão.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

À Vanessa por ajudarme quando precisei, pela sua disposição e pelas sugestões na redação da dissertação.

Aos professores e funcionários do Departamento e Faculdade de Engenharia de Alimentos.

Ao Cosme e aos demais funcionários da secretaria de pós-graduação, pelo trabalho tão bem realizado e por toda gentileza e disposição.

À banca examinadora pela disponibilidade, leitura criteriosa e pela colaboração para a conclusão deste trabalho.

À Renata pelas sugestões na dissertação e por me ajudar na redação de outros trabalhos frutos desta dissertação.

Aos que compartilharam comigo o dia-a-dia no Laboratório, trabalhando, conversando e me ajudando sempre que precisei. Muito obrigada por todo o apoio: Carol, Fabi, Aninha, Glaucia, Marcela, Katia, Lize, Luiz, Tina, Mari, Margarita e Titi.

Julio, minha eterna gratidão, jamais esquecerei de tudo o que fez por mim quando mais precisei de um ombro amigo.

Aos amigos do Lucas e meus, (Andre, Geraldo, Nati e Ludger) por nossa amizade tão bonita. Obrigada também pelos agradáveis encontros de finais de semana!.

A todas as pessoas que, generosamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

MUITO OBRIGADA!!!

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo o estudo da microencapsulação do óleo essencial de laranja através do processo de secagem por atomização. Inicialmente foram realizados alguns testes para fixar a temperatura do ar de secagem e a vazão mássica da alimentação, com base na maior retenção de óleo, fixando-se o teor de sólidos em 30% e o teor de óleo em relação aos sólidos em 20%. A partir das condições selecionadas nessa primeira etapa (temperatura do ar de secagem de 190°C e vazão mássica de 0,8 L/h), foram avaliadas as variáveis concentração de sólidos, concentração de óleo em relação aos sólidos e pressão de homogeneização da emulsão, através de um delineamento experimental composto central rotacional 2³, usando misturas de concentrado protéico do soro de leite com maltodextrina, em uma proporção 1:3 como material de parede, sobre as seguintes respostas: tamanho médio das gotas da emulsão, viscosidade, higroscopicidade, umidade, atividade de água, densidade aparente, óleo retido na emulsão e no pó, óleo superficial, eficiência de encapsulação e retenção de óleo. Nas condições selecionadas do planejamento nesta segunda etapa (30% de sólidos totais, 15% de óleo em relação aos sólidos e 650 bar) foi avaliado o efeito do número de passagens (1, 2, 3 e 4 passagens) da emulsão pelo homogeneizador a alta pressão sobre as características do pó. O aumento do número de passagens pelo homogeneizador reduziu o tamanho das gotas da emulsão até a segunda passagem, acima da qual houve excesso de processamento da emulsão e as gotas coalesceram resultando em tamanhos maiores. Embora com o aumento do número de passagens da emulsão, através do homogeneizador, o teor de óleo superficial tenha diminuído, também diminuíram o óleo retido na emulsão, a eficiência de encapsulação e a retenção de óleo. Nas mesmas condições selecionadas no planejamento, foram avaliadas diferentes misturas de materiais de parede (concentrado protéico de soro de leite: maltodextrina DE 20 e goma arábica: maltodextrina DE 20) em diferentes razões (3:1, 1:1 e 1:3) ou puros (concentrado protéico de soro de leite e goma arábica). O emprego de diferentes materiais de parede resultou em alterações na viscosidade, tamanho da gota da emulsão, higroscopicidade, densidade, microestrutura das partículas, eficiência de encapsulação e retenção de óleo. Na etapa seguinte do trabalho, avaliou-se a estabilidade das microcápsulas produzidas com diferentes materiais de parede sobre a retenção do d-limoneno e a estabilidade oxidativa das partículas quando armazenadas a 40°C, durante cinco semanas, em uma umidade relativa de 32%. O nível de oxidação foi avaliado com base no teor de limoneno-1,2-epóxido e carvona. Finalmente foi calculado o tempo de vida média das partículas com base no teor de limoneno encapsulado. As microcápsulas de óleo de laranja com matrizes constituídas por altos teores de concentrado protéico do soro de leite apresentaram a maior estabilidade oxidativa, durante o armazenamento a 40°C.

Palavras chave: Microencapsulação, óleo de laranja, secagem por atomização, emulsão, coalescência, eficiência de encapsulação e estabilidade oxidativa.

ABSTRACT

This work aimed to study the microencapsulation of orange essential oil by spray drying. Initially some tests were performed to determine the air drying temperature and feed flow rate based on higher oil retention, settling the solids as 30% and the relation oil-solids as 20%. From the conditions selected in the first stage (drying temperature of 190 °C and mass flow of 0.8 L/h) solids concentration, oil concentration in relation to solids and homogenization pressure of the emulsion were evaluated, through a central composite experimental design 2³, using mixtures of whey protein concentrated with maltodextrin at a ratio 1:3, as wall material, on the following responses: average size of droplets of the emulsion, viscosity, hygroscopicity, moisture, water activity, bulk density, withholding oil emulsion, oil trapped in the dust compared to the emulsion, oil surface, encapsulation efficiency and oil retention. Under the conditions selected in the second stage of the experimental design (30% total solids, 15% oil in relation to solids and 650 bar) it was evaluated the effect of the number of passages (1, 2, 3 and 4 passes) of the emulsion by high pressure homogenizer on the characteristics of the powder. The increase in the number of passes dropped by homogenizer reduced the emulsion droplet size until the second passage, above which there was an over-processing and emulsion droplets coalesced, resulting in larger sizes. Although the increase in the number of emulsion passes through the homogenizer the surface oil content decreased also decreased the oil retained in the emulsion, the encapsulation efficiency and oil retention. Under the same conditions described in the planning different mixtures of wall materials (whey concentrate, maltodextrin DE 20 and gum arabic: maltodextrin DE 20) at different ratios (3:1, 1:1 and 1:3) or pure state (whey protein concentrate milk and gum arabic) were evaluated. The use of different wall materials resulted in changes in viscosity, emulsion droplet size, hygroscopicity, density, microstructure of the particles, encapsulation efficiency and oil retention. In the next stage of the study it was evaluated the stability of the microcapsules produced with different wall materials on the retention of d-limonene and oxidative stability of the particles when stored at 40 °C for five weeks in a relative humidity of 32%. The level of oxidation was evaluated based on the content of limonene-1,2-epoxide and carvone. Finally, it was calculated the average shelf life of particles based on the content of limonene encapsulated. The microcapsules of orange oil with matrices consisting of high levels of protein concentrate of whey showed the highest oxidative stability during storage at 40 °C, showing the lowest levels of formation of carvone and limonene-1,2-epoxide.

Keywords: Microencapsulation, orange oil, spray drying, emulsion, coalescence, encapsulation efficiency and oxidative stability.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 Subprodutos da laranja e seus rendimentos (adaptado de ABECITRUS, 2009).	5
Figura 4.1 Diagrama de fluxo das etapas deste trabalho	22
Figura 4.2 Diagrama de fluxo das etapas executadas para os ensaios do planejamento experimental	29
Figura 4.3 Diagrama de fluxo do estudo de número de ciclos através do homogeneizador a alta pressão.....	30
Figura 4.4 Diagrama de fluxo das etapas efetuadas para a microencapsulação do óleo de laranja a partir de diferentes materiais de parede	31
Figura 5.1. Microscopia ótica das emulsões produzidas nos diferentes ensaios do planejamento experimental.....	47
Figura 5.2. Microscopia ótica das emulsões produzidas nos diferentes ensaios do planejamento experimental.....	48
Figura 5.3. Distribuição das partículas das emulsões do planejamento experimental	50
Figura 5.4. Distribuição das partículas das emulsões do planejamento experimental	51
Figura 5.5. Distribuição das partículas das emulsões do planejamento experimental	52
Figura 5.6. Superfície de resposta e curvas de contorno para o tamanho médio das gotas da emulsão.	55
Figura 5.7. Curvas de escoamento para as emulsões produzidas no planejamento experimental.	57
Figura 5.8. Curvas de viscosidade versus a taxa de deformação para as diferentes emulsões avaliadas.	57
Figura 5.9. Superfície de resposta e curva de contorno para a resposta viscosidade.	61
Figura 5.10. Superfícies de respostas e curvas de contorno para a retenção de óleo na emulsão, relacionando: a) sólidos x concentração de óleo; b) sólidos x pressão de homogeneização; c) concentração de óleo x pressão de homogeneização.	64
Figura 5.11. Superfícies de resposta e curvas de contorno para a resposta higroscopicidade, relacionando: a) sólidos x concentração de óleo; b) sólidos x pressão de homogeneização; c) concentração de óleo x pressão de homogeneização.	69

Figura 5.12. Superfície de resposta e curva de contorno para a umidade.	73
Figura 5.13. Superfícies de resposta e curvas de contorno para a resposta de óleo total, relacionando: a) sólidos x concentração de óleo; b) sólidos x pressão de homogeneização; c) concentração de óleo x pressão de homogeneização.	78
Figura 5.14. Superfície de resposta e curva de contorno para a resposta óleo superficial. .	82
Figura 5.15. Superfície de resposta e curva de contorno para a resposta eficiência de encapsulação.	86
Figura 5.16. Superfícies de resposta e curvas de contorno para a resposta retenção de óleo, relacionando: a) sólidos x concentração de óleo; b) sólidos x pressão de homogeneização; c) concentração de óleo x pressão de homogeneização.	89
Figura 5.17. Distribuição do tamanho de partículas das microcápsulas produzidas nas condições dos pontos axiais do planejamento experimental.	91
Figura 5.18. Microscopia ótica das emulsões pré-homogeneizadas pelo ultraturrax (14.000 rpm por 5 minutos) e homogeneizadas através de um homogeneizador a alta pressão nas condições otimizadas do processo (30% Sólidos, 15% Óleo/Sólidos e 650 bar) (a) 1 passagem, (b) 2 passagens, (c) 3 passagens e (d) 4 passagens. Objetiva 100x com optovar 1.25x.	98
Figura 5.19. Distribuição do tamanho das gotas das emulsões produzidas na condição ótima do planejamento experimental (30% Sólidos, 15% Óleo/Sólidos e 650 bar), homogeneizadas a alta pressão e variando o número de passagens pelo homogeneizador. .	99
Figura 5.20. Curvas de escoamento para as emulsões produzidas nas condições otimizadas do processo (30% Sólidos, 15% Óleo/Sólidos e 650 bar) (a) 1 passagem, (b) 2 passagens, (c) 3 passagens e (d) 4 passagens.	101
Figura 5.21. Curvas de viscosidade versus a taxa de deformação para as emulsões produzidas nas condições otimizadas do processo (30% Sólidos, 15% Óleo/Sólidos e 650 bar) (a) 1 passagem, (b) 2 passagens, (c) 3 passagens e (d) 4 passagens experimental.	101
Figura 5.22. Distribuição do tamanho de partículas das microcápsulas produzidas na condição ótima do planejamento experimental (30% Sólidos, 15% Óleo/Sólidos e 650 bar), homogeneizadas a alta pressão e variando o número de passagens pelo homogeneizador.	106
Figura 5.23. Microscopia ótica das emulsões formadas a partir de diferentes materiais de parede. Objetiva 100x com optovar 1.25x.	110

Figura 5.24. Distribuição do tamanho de partículas das emulsões produzidas na condição otimizada do planejamento experimental (30% Sólidos, 15% Óleo/Sólidos e 650 bar), formadas a partir de diferentes materiais de parede.	111
Figura 5.25. Curvas de escoamento para as emulsões produzidas nas condições otimizadas do processo (30% Sólidos, 15% Óleo/Sólidos e 650 bar) a partir de diferentes materiais de parede.	112
Figura 5.26. Curvas de viscosidade versus taxa de deformação para as emulsões produzidas nas condições otimizadas do processo (30% Sólidos, 15% Óleo/Sólidos e 650 bar) a partir de diferentes materiais de parede.	112
Figura 5.27 Luminosidade das micropartículas produzidas na condição otimizada do planejamento experimental (30% de Sólidos, 15% de Óleo/Sólidos e 650 bar), formadas a partir de: 25% proteína, 50% proteína, 75% proteína, 100% proteína, 25% goma, 50% goma, 75% goma e 100% goma.	124
Figura 5.28. Tonalidade das micropartículas produzidas na condição otimizada do planejamento experimental (30% de Sólidos, 15% de Óleo/Sólidos e 650 bar), formadas a partir de: 25% proteína, 50% proteína, 75% proteína, 100% proteína, 25% goma, 50% goma, 75% goma e 100% goma.	124
Figura 5.29. Croma das micropartículas produzidas na condição otimizada do planejamento experimental (30% de Sólidos, 15% de Óleo/Sólidos e 650 bar), formadas a partir de: 25% proteína, 50% proteína, 75% proteína, 100% proteína, 25% goma, 50% goma, 75% goma e 100% goma.	125
Figura 5.30. Mudança da cor durante a vida de prateleira nas micropartículas produzidas na condição otimizada do planejamento experimental (30% Sólidos, 15% Óleo/Sólidos e 650 bar), formadas a partir de: 25% proteína, 50% proteína, 75% proteína, 100% proteína, 25% goma, 50% goma, 75% goma e 100% goma.	127
Figura 5.31. Microscopia eletrônica de varredura das microcápsulas de óleo de laranja produzidas a partir de proteína e proteína:maltodextrina (aumento de 1000 e 3000 vezes).	128
Figura 5.32. Microscopia eletrônica de varredura das microcápsulas de óleo de laranja produzidas a partir de goma e goma:maltodextrina (aumento de 1000 e 3000 vezes).	129
Figura 5.33. Cinética de degradação do limoneno nas partículas produzidas com concentrado protéico de soro de leite puro e misturado com maltodextrina: a) concentração de limoneno e b) variação de $\ln(C/C_0)$, ao longo do tempo.	132

Figura 5.34. Cinética de degradação do limoneno nas partículas produzidas com goma arábica pura e misturada com maltodextrina: a) concentração de limoneno e b) variação de $\ln (C/C_0)$, ao longo do tempo.	133
Figura 5.35. Cinética de degradação do limoneno no óleo de laranja puro: a) concentração de limoneno e b) variação de $\ln (C/C_0)$, ao longo do tempo.....	134
Figura 5.36. Concentrações de epóxido de limoneno formadas em microcápsulas de óleo de laranja a partir de misturas de Concentrado Proteico de Soro de Leite-Maltodextrina e Goma Arábica-Maltodextrina como uma função do tempo de armazenamento a 40°C. ...	138
Figura 5.37. Concentrações de carvona formadas em microcápsulas de óleo de laranja a partir de misturas de Concentrado Proteico de Soro de Leite-Maltodextrina e Goma Arábica-Maltodextrina como uma função do tempo de armazenamento a 40°C.	138

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Propriedades físicas e funcionais de hidrolisados, em função do DE.	18
Tabela 4.1. Variáveis independentes codificadas.	28
Tabela 4.2. Variáveis analisadas e níveis de cada variável estudada.	28
Tabela 5.1. Composição química dos voláteis identificados em óleo essencial de laranja (Citrus sinensis) obtida por CG-EM.	39
Tabela 5.2. Teste da influência da velocidade de agitação sobre o diâmetro médio das partículas.	40
Tabela 5.3. Testes realizados para avaliar a influência da temperatura de secagem e a vazão de alimentação sobre a retenção de óleo.	41
Tabela 5.4. Valores da temperatura de saída da emulsão do homogeneizador, do diâmetro médio das gotas da emulsão, da viscosidade e do óleo total na emulsão para as gotículas produzidas através do planejamento experimental.....	44
Tabela 5.5. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para o tamanho médio das gotas da emulsão.	53
Tabela 5.6. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para o tamanho médio das gotas da emulsão.	54
Tabela 5.7. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para a viscosidade.	59
Tabela 5.8. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para a viscosidade.	60
Tabela 5.9. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para a retenção de óleo na emulsão.	62
Tabela 5.10. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para o óleo total na emulsão.	62
Tabela 5.11. Valores da temperatura do ar à saída do secador, higroscopicidade, atividade de água, umidade, densidade aparente, óleo total no pó, óleo superficial, eficiência de encapsulação e retenção de óleo para as partículas.	66
Tabela 5.12. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para a higroscopicidade.	67

Tabela 5.13. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para a higroscopicidade.	68
Tabela 5.14. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para a atividade de água.	70
Tabela 5.15. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para a umidade.	72
Tabela 5.16. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para a umidade.	72
Tabela 5.17. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para a densidade.	74
Tabela 5.18. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para o óleo total no pó.	76
Tabela 5.19. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para o óleo total no pó.	77
Tabela 5.20. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para o óleo superficial.	81
Tabela 5.21. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para o óleo superficial.	81
Tabela 5.22. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para a eficiência de encapsulação.	84
Tabela 5.23. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para a eficiência de encapsulação.	85
Tabela 5.24. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para a retenção de óleo.	87
Tabela 5.25. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para a retenção de óleo.	88
Tabela 5.26. Valores do diâmetro médio das microcápsulas produzidas nas condições dos pontos axiais do planejamento experimental.	92
Tabela 5.27. Valores experimentais e preditos do diâmetro médio das gotas da emulsão nas condições otimizadas do processo, obtidas a partir do planejamento experimental (30% Sólidos, 15% Óleo/Sólidos e 650 bar).	94

Tabela 5.28. Valores experimentais e preditos da higroscopicidade, atividade de água, umidade e densidade aparente para os pós produzidos nas condições otimizadas do processo, obtidas a partir do planejamento experimental (30% Sólidos, 15% Óleo/Sólidos e 650 bar).	95
Tabela 5.29. Valores experimentais e preditos do óleo total na emulsão, óleo total no pó, óleo superficial, eficiência de encapsulação e retenção de óleo para os pós produzidos nas condições otimizadas do processo, obtidas a partir do planejamento experimental (30% Sólidos, 15% Óleo/Sólidos e 650 bar).	95
Tabela 5.30. Valores do diâmetro médio das gotas das emulsões produzidas nas condições otimizadas do processo (30% Sólidos, 15% Óleo/Sólidos e 650 bar), pré-homogeneizadas pelo ultraturrax (14.000 rpm/5 minutos) e homogeneizadas a alta pressão (650 bar), variando-se o número de passagens a través do homogeneizador.	96
Tabela 5.31. Comportamento reológico das emulsões produzidas em altas pressões com diferentes números de ciclos.....	100
Tabela 5.32. Retenção de óleo para as emulsões homogeneizadas com diferentes números de ciclos através do homogeneizador a alta pressão	102
Tabela 5.33. Valores de temperatura de saída do secador, higroscopicidade, atividade de água, umidade e densidade para os pós produzidos nas condições otimizadas do processo, obtidas a partir do planejamento experimental (30% Sólidos, 15% Óleo/Sólidos e 650 bar) através de secagem de emulsões homogeneizadas a alta pressão, variando o número de passagens pelo homogeneizador.	103
Tabela 5.34. Valores de óleo total no pó, óleo superficial, eficiência de encapsulação e retenção de óleo para os pós produzidos nas condições otimizadas do processo, obtidas a partir do planejamento experimental (30% Sólidos, 15% Óleo/Sólidos e 650 bar) através de secagem de emulsões homogeneizadas a alta pressão, variando o número de passagens pelo homogeneizador.	104
Tabela 5.35. Valores do diâmetro médio das microcápsulas produzidas nas condições otimizadas do processo (30% Sólidos, 15% Óleo/Sólidos e 650 bar), pré-homogeneizadas pelo ultraturrax e homogeneizadas a alta pressão, variando-se o número de passagens a través do homogeneizador.	105
Tabela 5.36. Valores do diâmetro médio das gotas das emulsões produzidas na condição otimizada do planejamento experimental (30% de Sólidos, 15% de Óleo/Sólidos e 650 bar), formadas a partir de diferentes materiais de parede.	108

Tabela 5.37. Parâmetros de ajuste do modelo Newtoniano e da Lei da Potência aos dados experimentais das emulsões produzidas nas condições otimizadas do processo (30% de Sólidos, 15% de Óleo/Sólidos e 650 bar) a partir de diferentes materiais de parede.	113
Tabela 5.38. Retenção de óleo para as emulsões homogeneizadas com diferentes materiais de parede	114
Tabela 5.39. Higroscopicidade das microcápsulas de óleo de laranja produzidas a partir de diferentes materiais de parede.	115
Tabela 5.40. Atividade de água e umidade das microcápsulas de óleo de laranja produzidas a partir de diferentes materiais de parede.	117
Tabela 5.41. Densidade aparente das microcápsulas de óleo de laranja produzidas a partir de diferentes materiais de parede.	118
Tabela 5.42. Óleo total e superficial das microcápsulas de óleo de laranja produzidas a partir de diferentes materiais de parede.	120
Tabela 5.43. Eficiência de encapsulação e retenção de óleo das microcápsulas de óleo de laranja produzidas a partir de diferentes materiais de parede.	122
Tabela 5.44. Parâmetros a^* e b^* das amostras com diferentes agentes carreadores.	125
Tabela 5.45. Mudanças na cor para as amostras produzidas com diferentes agentes carreadores.	126
Tabela 5.46. Parâmetros cinéticos de degradação do limoneno nas micropartículas de óleo de laranja produzidas a partir de diferentes materiais de parede.	135

Nomenclatura

AM	Amido modificado
C*	Croma
CG/EM	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
CG/DIC	Cromatografia gasosa acoplada com detector de ionização de chama
CPS	Concentrado protéico de soro de leite
CS	Caseinato de sódio
DE	Dextrose equivalente
Dha	Análise dinâmica por <i>headspace</i>
EM	Eficiência de microencapsulação (%)
GA	Goma arábica
GM	Goma mesquita
H*	Tom (°)
HR	Umidade relativa (%)
IPS	Isolado protéico de soja
L*	Luminosidade
Lac	Lactose
LPD	Leite em pó desnatado
MD	Maltodextrina
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
n	Índice de escoamento
OE	Óleo essencial
PI	Padrão interno
PIs	Ponto isoelétrico
ST	Sólidos totais
T _r	Tempo de retenção
WPI	Isolado protéico de soro de leite

Letras gregas

σ	Tensão (Pa)
----------	-------------

$\dot{\gamma}$	Taxa de deformação (s ⁻¹)
μ	Viscosidade (Pa.s)
ρ	Densidade (g/cm ³)
K	Índice de consistência (Pa.s ⁿ)

SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
2. Objetivos	4
3. Revisão bibliográfica	5
3.1 Laranja e seus subprodutos	5
3.2. Emulsificação	6
3.3. Estabilidade das emulsões.....	8
3.4. Homogeneização a alta pressão.....	9
3.5. Flavor.....	11
3.6 Microencapsulação.....	12
3.7 Agentes microencapsulantes	14
3.7.1 <i>Proteínas</i>	15
3.7.2 <i>Maltodextrinas</i>	17
3.7.3 <i>Gomas</i>	18
3.8. Secagem por atomização.....	19
4. Material e Métodos.....	21
4.1 Material.....	21
4.1.1 <i>Matéria prima</i>	21
4.1.2 <i>Materiais de parede</i>	21
4.1.3 <i>Antiespumante</i>	21
4.2 Métodos	21
4.2.1 <i>Caracterização dos compostos voláteis.</i>	23
4.2.1.1. <i>Caracterização do óleo de laranja puro.</i>	23
4.2.1.2. <i>Quantificação do limoneno, epóxido de limoneno e carvona nas micropartículas de óleo de laranja.</i>	23
4.2.2. <i>Formação da emulsão</i>	24
4.2.3. <i>Caracterização da emulsão</i>	25

4.2.3.1. Avaliação da estabilidade	25
4.2.3.2. Determinação do diâmetro médio das gotas da emulsão	25
4.2.3.3. Comportamento reológico.....	25
4.2.4. Secagem por atomização	26
4.2.5 Avaliação da velocidade de homogeneização.....	26
4.2.6 Avaliação da temperatura de secagem e da vazão de alimentação	27
4.2.7 Planejamento experimental	27
4.2.8. Efeito do ciclo de passagens da emulsão através do homogeneizador a alta pressão ...	29
4.2.9. Efeito do uso de diferentes materiais de parede.....	31
4.2.10. Caracterização das partículas	32
4.2.10.1. Higroscopicidade	32
4.2.10.2. Atividade de água.....	32
4.2.10.3. Umidade	32
4.2.10.4. Densidade aparente.....	32
4.2.10.5 Óleo total na emulsão e no pó	32
4.2.10.6. Quantidade de óleo superficial e eficiência de microencapsulação	33
4.2.10.7. Retenção de óleo	33
4.2.10.8. Distribuição do tamanho de partículas.....	34
4.2.10.9. Cor.....	34
4.2.10.10. Morfologia	35
4.2.11. Avaliação da estabilidade.....	36
4.2.11.1. Retenção do limoneno durante o armazenamento e tempo de vida média	36
4.2.11.2 Estabilidade oxidativa	37
4.2.12. Análise estatística	37
5. Resultados e Discussão	39
5.1 Caracterização da Matéria-Prima.....	39
5.1.1 Análise de voláteis	39
5.2. Seleção da velocidade de homogeneização com o homogeneizador tipo rotor-estator.....	40
5.3. Avaliação da temperatura do ar de secagem e da vazão de alimentação no secador.	40

5.4. Planejamento experimental	42
5.4.1 Emulsões.....	43
5.4.1.1. Estabilidade das emulsões.....	45
5.4.1.2. Diâmetro e distribuição do tamanho das gotas da emulsão	46
5.4.1.3 Comportamento reológico.....	56
5.4.1.4. Óleo total na emulsão	61
5.4.2. Produção das microcápsulas por secagem em spray	65
5.4.2.1. Higroscopicidade	67
5.4.2.2 Atividade de água.....	70
5.4.2.3. Umidade	71
5.4.2.4. Densidade aparente.....	74
5.4.2.5. Óleo total no pó.....	76
5.4.2.6. Óleo superficial.....	80
5.4.2.7. Eficiência de encapsulação	84
5.4.2.8. Retenção de óleo	87
5.4.3. Distribuição do tamanho de partículas.....	90
5.4.4. Seleção das melhores condições de secagem e validação dos modelos obtidos.	93
5.5. Avaliação do número de ciclos da emulsão através do homogeneizador a alta pressão nas características das partículas.....	95
5.5.1. Emulsões.....	96
5.5.1.1. Estabilidade das emulsões.....	96
5.5.1.2. Diâmetro e distribuição do tamanho das gotas da emulsão.	96
5.5.1.3. Comportamento reológico das emulsões obtidas com diferentes ciclos através do homogeneizador a alta pressão.	99
5.5.1.4. Óleo total na emulsão	102
5.5.2. Avaliação das micropartículas.....	102
5.5.3. Distribuição do tamanho de partículas.....	105
5.6. Avaliação dos diferentes materiais de parede.....	106
5.6.1. Emulsões.....	107
5.6.1.1. Estabilidade das emulsões formadas por diferentes materiais de parede.	107

5.6.1.2. Distribuição do tamanho de partículas das gotas da emulsão.....	108
5.6.1.3. Comportamento reológico.....	111
5.6.1.4. Óleo total na emulsão.....	114
5.6.2 Caracterização dos pós obtidos por diferentes materiais de parede.....	115
5.6.2.1. Higroscopicidade.....	115
5.6.2.2. Atividade de água e umidade das micropartículas.....	116
5.6.2.3. Densidade aparente.....	118
5.6.2.4. Óleo total e superficial nas micropartículas.....	120
5.6.2.5. Eficiência de encapsulação e retenção de óleo.....	122
5.6.2.6. Cor.....	123
5.6.2.7. Morfologia.....	127
5.7. Avaliação da estabilidade.....	130
5.7.1. Retenção de limoneno.....	130
5.7.2. Estabilidade oxidativa.....	137
6. Conclusões.....	141
7. Sugestões.....	143
8. Referências bibliográficas.....	144

1. Introdução

O Brasil é o maior produtor mundial de cítricos e o maior exportador de suco concentrado congelado de laranja, que é o principal produto do complexo agroindustrial da citricultura brasileira. O cultivo da laranja também é o mais importante do Brasil, dentre as espécies frutíferas (TODA FRUTA, 2009).

Apesar de o suco ser o principal produto da laranja, vários subprodutos com valor comercial são obtidos durante o seu processo de fabricação. Entre esses subprodutos estão óleos essenciais, d-limoneno, terpenos, líquidos aromáticos e farelo de polpa cítrica (ABECITRUS, 2009).

Atualmente, há interesse na investigação da microencapsulação de óleos essenciais aromáticos ou compostos naturais voláteis, com a finalidade de substituir os aromatizantes artificiais, que são muitas vezes empregados na indústria alimentícia. A maior parte do sabor de um alimento é relacionada ao seu aroma, que é uma de suas características mais importantes e que vai garantir a aceitação do produto pelo consumidor, já que melhora a qualidade sensorial. Assim, uma das preocupações das indústrias de aromas, em meio à concorrência, é proteger seus produtos do meio ambiente, como os óleos essenciais, que são substâncias quimicamente instáveis, de alta volatilidade, fáceis de oxidar na presença de ar, umidade, luz e temperaturas elevadas e, portanto, difíceis de conservar.

A microencapsulação é um processo amplamente utilizado para reter e proteger óleos voláteis, quimicamente reativos e compostos de *flavors* (KIM, MORR & SCHENZ, 1996). Esta técnica consiste no empacotamento de partículas em cápsulas comestíveis (AZEREDO, 2005). A técnica mais comum para realizar a microencapsulação de *flavors* é por secagem por *spray*, a qual permite a transformação de uma alimentação no estado líquido em partículas secas (SOOTTITANTAWAT et al., 2005b).

Secagem por *spray* inclui a preparação da dispersão ou emulsão a ser processada; a homogeneização da dispersão e a atomização dentro da câmara de secagem (GHARSALLOUI et al., 2007). Durante a secagem por atomização, a temperatura das gotas incrementa ligeiramente, enquanto o seu teor de água diminui, assim pelas diferenças entre o peso molecular da água e os voláteis, a redução na difusividade dos voláteis é maior

do que na água (BYLAITĒ, VENSKUTONIS & MAPDBIERIENE, 2001), permitindo, porém, boa retenção.

A estabilidade das emulsões é um fator importante a se considerar para a encapsulação de *flavors*, uma vez que estes são geralmente insolúveis em água (MCCLEMENTS, 2005).

O objetivo da emulsificação é geralmente produzir gotas tão pequenas quanto possível e várias técnicas podem ser usadas para este propósito (JAFARI et al., 2008b); entre elas, mistura a altas velocidades (até 13.500 RPM), altas pressões de homogeneização (até 500 bar), microfluidização e emulsificação por ultra-som (KAUSHIK & ROOS, 2007). Altas pressões de homogeneização são amplamente usadas para emulsificar, dispersar e homogeneizar no processamento de alimentos (KAUSHIK & ROOS, 2007), e também para reduzir o tamanho médio das gotículas com a finalidade de obter emulsões mais estáveis à coalescência. O tamanho das gotas da emulsão pode também influir no conteúdo de óleo superficial e no teor de óleo total das microcápsulas (JAFARI et al., 2008b).

A escolha do agente encapsulante é fundamental, este deve ser capaz de formar uma cobertura de alta barreira a compostos orgânicos, promovendo boa retenção de voláteis e protegendo o núcleo contra a ação do oxigênio atmosférico (AZEREDO, 2005).

A goma arábica é adequada para a microencapsulação de lipídeos pelas suas propriedades de atividade superficial e formação de parede; no entanto, o alto custo, a oferta limitada e as variações da qualidade, têm restringido a sua utilização, induzindo os pesquisadores a procurar materiais alternativos para tal fim (GHARSALLOUI et al., 2007). Assim algumas pesquisas sobre *flavors* tem se concentrado na identificação de novos materiais de parede para *spray-drying*; onde o preço, a disponibilidade e o mais importante a funcionalidade do material são os parâmetros fundamentais para a sua escolha. Proteínas, particularmente proteínas do leite têm sido sugeridas como materiais alternativos (HOGAN et al., 2001).

Pelas suas propriedades anfifílicas, capacidade para interagir com vários tipos de substâncias, grande peso molecular e cadeia molecular flexível, as proteínas têm excelentes propriedades funcionais apresentando capacidade para serem empregadas em encapsulação,

pois durante a formação da emulsão as moléculas das proteínas são rapidamente adsorvidas na interface óleo-água formada (MADENE, 2006).

Amidos hidrolisados (glicose, lactose, sólidos de xarope de milho e maltodextrina) são geralmente adicionados como material de parede secundário para melhorar as propriedades de secagem das gotas atomizadas, aumentando a formação de crosta em torno das gotículas secas e melhorando a estabilidade oxidativa dos óleos encapsulados, através da redução da permeabilidade do oxigênio na matriz da parede (SHEU & ROSENBERG, 1995).

Alguns trabalhos reportados na literatura sobre a encapsulação de *flavors*, não avaliam o efeito do tamanho das gotas da emulsão sobre a retenção de óleo no pó e a eficiência de encapsulação (CHARVE & REINECCIUS, 2009; LIU et al., 2000; (BARANAUSKIENE et al., 2007; BARANAUSKIENE et al., 2006). Recentemente, ênfase tem sido dada à modificação das propriedades da emulsão antes da secagem, pois a retenção de *flavors* pode ser melhorada com a redução do diâmetro médio das gotas da emulsão durante a emulsificação (KAUSHIK & ROOS, 2007).

Dessa forma, torna-se relevante o estudo do processo de obtenção de micropartículas de óleo de laranja por secagem por *spray*, avaliando-se o uso de altas pressões de homogeneização e de diferentes materiais de parede sobre as características da emulsão e as propriedades físicas dos pós, visando-se obter partículas com alta retenção de voláteis e alta estabilidade oxidativa durante o armazenamento.

2. Objetivos

Este trabalho teve como objetivo a obtenção de óleo de laranja microencapsulado, através de secagem por atomização.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Avaliar a influência do teor de sólidos totais, da concentração de óleo em relação aos sólidos e a pressão de homogeneização, usando maltodextrina DE 20 e concentrado protéico do soro de leite em uma proporção 3:1, sobre a viscosidade, tamanho das gotas da emulsão, retenção de óleo na emulsão, higroscopicidade, atividade de água, umidade, densidade aparente, óleo total com relação ao óleo na emulsão, óleo superficial, eficiência de encapsulação e retenção de óleo;
- Selecionar a melhor condição do processo de microencapsulação por secagem por *spray*, com base na maior eficiência de encapsulação, e avaliar nesta condição otimizada a influência do número de passagens da emulsão através do homogeneizador a alta pressão, sobre as propriedades da emulsão, eficiência de encapsulação e retenção de óleo;
- Estudar nas condições otimizadas do planejamento experimental o uso de diferentes agentes encapsulantes (Maltodextrina DE 20: goma arábica e Maltodextrina DE 20: concentrado protéico de soro de leite) em diferentes proporções (1:3, 1:1 e 1:3) ou puros (goma arábica e concentrado protéico do soro de leite) sobre as propriedades da emulsão e as características dos pós obtidos;
- Avaliar a microestrutura das matrizes obtidas com os diferentes materiais de parede;
- Determinar o tempo de vida média e a estabilidade oxidativa do óleo de laranja puro e das micropartículas de óleo de laranja com diferentes materiais de parede, com base na formação de limoneno-1,2-epóxido e carvona durante o armazenamento.

3. Revisão bibliográfica

3.1 Laranja e seus subprodutos

O Brasil tornou-se na década de 80, o maior produtor mundial de laranja. A fruticultura é um dos setores mais importantes da economia brasileira e em contínua evolução. Atende a um mercado interno em constante crescimento e vem ganhando espaço no mercado internacional, com frutas tropicais, subtropicais e de clima temperado, aumentando o volume, as variedades de frutas e os países de destino das exportações (BRASILIAN FRUIT, 2009). O estado de São Paulo, no Brasil, e o estado da Flórida, nos Estados Unidos, são as principais regiões produtoras de laranja do mundo. Não há nenhum outro produto industrializado onde a presença do Brasil seja tão marcante (ABECITRUS, 2009). A Figura 3.1 mostra que o suco representa, aproximadamente, 45% do rendimento da laranja, mas outros subprodutos são obtidos a partir da fruta.



Figura 3.1 Subprodutos da laranja e seus rendimentos (adaptado de ABECITRUS, 2009).

Entre esses subprodutos de importância comercial estão os óleos essenciais, o d-limoneno, os terpenos, os líquidos aromáticos e o farelo de polpa cítrica. Eles possuem diferentes aplicações no mercado, as quais incluem a fabricação de produtos químicos e solventes, aromas e fragrâncias, substâncias para aplicação em indústrias de tintas, cosméticos, complemento para ração animal, entre outros (ABECITRUS, 2009).

Dentre os subprodutos da laranja utilizados na elaboração de aromas, o óleo essencial é o mais estudado, tendo sido identificados em sua composição cerca de 220 compostos até o momento. De modo geral, esse subproduto da laranja contém

predominantemente hidrocarbonetos terpênicos, dentre os quais, o d-limoneno encontra-se em maior proporção atingindo concentrações de 90 a 96%. O óleo essencial contém também cerca de 1,6% de aldeídos, principalmente octanal e decanal; 0,8% de álcoois, notadamente linalol; 0,3% de ésteres, dentre os quais destacam-se os acetatos de nerila e octila; e 1% de compostos não voláteis, dentre os quais encontram-se carotenóides, tocoferóis, flavonóides, hidrocarbonetos, ácidos graxos e esteróis (GAFFNEY et al., 1996; NONINO, 1997). A literatura revela variações entre as composições de óleos essenciais de diferentes laranjas, as quais ocorrem em função da origem e da variedade da fruta, bem como do método de obtenção do óleo (NJORGE et al., 2005b).

O composto aromático mais utilizado em estudos de retenção de aromas é o d-limoneno, principal constituinte do óleo essencial de laranja (SOOTTITANTAWAT et al., 2003). O limoneno, 4-isoprenil-1-metil-ciclo-hexeno é um monoterpene monocíclico que faz parte da estrutura de mais de 300 vegetais (BURDOCK, 1995). Os dois enantiômeros do limoneno são os mais abundantes monoterpenos na natureza (JÚNIOR & PASTORE, 2007). S-(-)-limoneno é principalmente encontrado em uma variedade de plantas e ervas como *Mentha* spp, enquanto R-(+)-limoneno é o componente majoritário dos óleos das cascas de limão e laranja e do óleo essencial de alcarávia, sendo a prevenção da desidratação e a inibição de crescimento microbiano suas funções naturais nos vegetais (DEMYTTENAERE & KIMPE, 2001).

Pela mistura de mono e sesquiterpenos, os óleos essenciais cítricos são altamente suscetíveis à degradação oxidativa e química, sendo os dois produtos da oxidação do d-limoneno, o limoneno-1,2-epóxido e carvona (ANANDARAMAN & REINECCIUS, 1986).

3.2. Emulsificação

O processo de emulsificação de *flavors* consiste na formação de pequenas gotas em uma solução carreadora através de um homogeneizador, para melhorar a estabilidade das emulsões e prevenir a coalescência durante a secagem (SOOTTITANTAWAT et al., 2005a).

O processo começa com a dispersão do material do núcleo em uma solução do agente encapsulante (GHARSALLOUI et al., 2007). A matriz selecionada, de acordo com a aplicação final das microcápsulas, é dissolvida em um solvente, onde o núcleo é geralmente insolúvel ou imiscível (RÉ, 1998). A dispersão deve ser homogeneizada com ou sem a adição de agentes emulsificantes, pois alguns materiais de parede têm estas propriedades de atividade interfacial (GHARSALLOUI et al., 2007).

Há duas grandes classes de agentes emulsificantes usados no processamento de alimentos; surfactantes de baixa massa molecular (monoglicerídeos, polisorbatos, ésteres de sacarose, lecitina, etc) e emulsificantes macromoleculares (usualmente proteínas, especialmente do leite e ovos). Um surfactante de baixa massa molecular é uma molécula anfifílica que tem ambas as partes, polar e não polar. Por razões de tradição e marketing, as proteínas não são comumente classificadas como emulsificantes, apesar de atuar freqüentemente como tais durante a fabricação de alimentos. Assim, na prática o termo emulsificante na indústria de alimentos é confinado quase exclusivamente a moléculas anfifílicas de baixa massa molecular (MCCLEMENTS, 2005).

Para um biopolímero ser mais eficiente na estabilização das partículas dispersas ou gotas da emulsão, este deve apresentar as seguintes características:

- a. Forte adsorção: isto implica que o polímero anfifílico tenha um alto grau de caráter hidrofóbico (por exemplo, cadeias laterais não polares ou uma fração de peptídeo / proteína) para manter-se ligado à interface;
- b. Cobertura total da superfície: isto implica que o polímero está em quantidade suficiente para saturar completamente a interface;
- c. Formação de uma camada espessa de estabilização estérica: implica que o polímero é predominantemente hidrofílico e de alto peso molecular (10^4 - 10^6 Da) em um meio aquoso e com boas propriedades solventes;
- d. Formação de uma camada carregada estabilizante: isto implica a presença de grupos carregados sobre o polímero que contribuam à interação eletrostática repulsiva entre as superfícies das partículas (esta característica é essencial somente se a camada polimérica não é suficientemente viscosa).

A atividade superficial e a capacidade emulsificante de alguns polímeros são atribuídas principalmente à presença de proteína, seja como contaminante ou como um complexo proteína-polissacarídeo ligado covalentemente (ou associado fisicamente). Este material protéico é hidrofóbico e pode adsorver fortemente nas interfaces líquidas (MCCLEMENTS, 2005).

3.3. Estabilidade das emulsões

Uma emulsão estável é aquela que não tem mudanças perceptíveis na distribuição do tamanho das gotas, em seu estado de agregação ou em seu arranjo espacial, em uma escala de tempo de observação. Uma emulsão pode apresentar instabilidade física ou química. A instabilidade física resulta em uma alteração da distribuição espacial ou da organização estrutural das moléculas, e a instabilidade química resulta em uma alteração das moléculas presentes. Para a formação de uma emulsão cineticamente estável por um período de tempo razoável deve-se evitar a fusão das gotas após sua formação. Isso é normalmente atingido com altas concentrações de emulsificante durante o processo de homogeneização, pois, a superfície das gotas adsorve o emulsificante formando uma membrana protetora e impedindo que as gotas muito próximas coalesçam (MCCLEMENTS, 2005).

Para obter emulsões com tamanho de gotas pequenos ($< 2\mu\text{m}$) é necessário empregar agentes encapsulantes com boas propriedades emulsificantes. Os agentes emulsificantes diminuem a tensão superficial e formam uma barreira para ajudar a prevenir a coalescência das gotas. O tamanho das gotas da emulsão é um parâmetro importante em muitas propriedades da emulsão como estabilidade, cor, aparência, textura e reologia e pode também afetar as características finais dos pós microencapsulados (RÉ, 1998). A eficiência da emulsificação ou retenção de óleo na emulsão, depende principalmente das propriedades emulsificantes da matriz e da sua capacidade para formar filmes nas interfaces entre as fases da emulsão (BARANAUSKIENE et al., 2007).

Brückner, Bade & Kunz (2007), investigando a estabilidade das emulsões e as características das microcápsulas obtidas por *secagem por spray* com diferentes materiais de parede, observaram que o isolado protéico do soro de leite (WPI) é um bom material

carreador, pela sua capacidade de secagem, características de fluidez das partículas secas e estabilidade das emulsões durante a secagem. A quantidade de proteína adsorvida sobre as gotas da emulsão é afetada pela habilidade da proteína para desdobrar-se e cobrir a interface, o tamanho das partículas da proteína adsorvidas na interface e a concentração da proteína que atua como surfactante (WALSTRA, 2007).

Akhtar & Dickinson (2007), observaram que emulsões de óleo de laranja em água estabilizadas por conjugados de isolado protéico do soro de leite: maltodextrina DE19 em uma relação 1:2 ou 1:3, apresentaram excelente estabilidade em termos de ausência de precipitação, floculação ou separação de fase sobre a faixa de pH 3,2 – 5,5; sugerindo que estas misturas podem ser empregadas como agentes emulsificantes para formulações de emulsões alimentares em condições ácidas e em altas concentrações de sal.

3.4. Homogeneização a alta pressão

O objetivo da emulsificação é geralmente produzir gotas tão pequenas quanto possível e várias técnicas podem ser usadas para este propósito. Um dos principais problemas de produzir emulsões muito finas com técnicas de emulsificação a alta energia como a microfluidização, é a ocorrência do excesso de processamento que resulta no aumento do tamanho das gotas da emulsão devido à alta taxa de recoalescência das gotas formadas. Diferentes razões têm sido citadas para o excesso de processamento, incluindo a baixa taxa de adsorção de emulsificante na superfície, baixo tempo de residência da emulsão na zona de emulsificação, elevada taxa de frequência de coalescência e extrema quantidade de densidade de energia (JAFARI et al., 2008b). A energia necessária para a produção de emulsões finas pode geralmente ser atingida em sistemas de alta pressão, com pressões de emulsificação de até 3500 bar (FLOURY et al., 2003). O tamanho final das gotas da emulsão produzidas durante a emulsificação de alta energia e a ocorrência de recoalescência (excesso de processamento), depende de fatores como o tempo de residência da emulsão na zona de emulsificação, a energia de entrada, o desenho do sistema, as condições da emulsão, a concentração do emulsificante, a taxa de adsorção do emulsificante, a eficiência de adsorção e da interação do emulsificante com outros ingredientes (JAFARI et al., 2008b).

Uma vantagem de produzir emulsões finas é a maior estabilidade, que é um parâmetro crítico durante a secagem por *spray*. O tamanho das gotas das emulsões pode também afetar as características dos pós encapsulados, incluindo o óleo superficial e o teor de óleo total das microcápsulas (JAFARI et al., 2008b). Dependendo da natureza do material inicial é conveniente dividir a homogeneização em 2 etapas: a primeira é a conversão de dois volumes líquidos e separados em uma emulsão, mediante uma homogeneização primária (mistura a alta velocidade); a segunda etapa é a homogeneização secundária, que é a redução do tamanho das gotas na emulsão já existentes (homogeneizador de válvula a alta pressão) (MCCLEMENTS, 2005). Pressões ultra altas de homogeneização de até 3500 bar tem recebido considerável atenção, uma vez que representam inovações importantes em modificações da textura das emulsões para produtos alimentares; estas pressões ultra altas, permitem deflocular aglomerados de frações de gordura insolúveis em água e dispersá-os uniformemente, além de aumentar a atividade superficial das moléculas emulsificantes, melhorando a formação da matriz (KAUSHIK & ROOS, 2007).

O tamanho das gotas pode ser reduzido através do aumento da quantidade de energia fornecida durante a emulsificação (caso haja suficiente emulsificante para cobrir a nova interface e a recoalescência seja evitada o máximo possível). O estado de floculação das gotas é dependente das interações entre as camadas estabilizantes, que dependem de fatores tais como a cobertura da superfície pelo biopolímero, espessura da camada, densidade de carga superficial e das condições da emulsão (especialmente pH, força iônica e teor de íons divalentes). Para uma emulsão óleo em água, a maior manifestação inicial de instabilidade é a cremação ou a sedimentação, que leva tipicamente a uma separação de fases macroscópica em regiões perceptíveis separadas de creme ou soro, respectivamente. Durante a homogeneização a alta pressão, por exemplo, a maioria dos processos ocorre em escalas de tempo de milissegundos ou menos: deformação da gota, adsorção do emulsificante, espalhamento do emulsificante e colisão da gota. Para manter as gotas pequenas durante a emulsificação, o tempo de colisão entre as gotas deve ser maior quando comparado com o tempo que leva o emulsificante em adsorver na interface óleo-água e

criar uma camada estabilizante transitória (não necessariamente com a cobertura saturada completamente) (MCCLEMENTS, 2005).

A importância de preparar emulsões finas antes da secagem foi reportada em vários estudos (RISCH & REINECCIUS, 1988; SOOTTITANTAWAT et al., 2003). Sugere-se que a retenção de *flavors* por secagem por *spray* poderia ser melhorada pela redução do diâmetro médio das gotas da emulsão durante a emulsificação (KAUSHIK & ROOS, 2007). Risch & Reineccius (1988) estudaram o efeito do tamanho das gotas da emulsão de óleo de laranja emulsificado em goma arábica e amido modificado sobre a retenção e a vida útil das micropartículas. Estes autores observaram que menores tamanhos de gotas propiciaram melhor retenção. Resultados similares foram reportados por Soottitantawat et al., (2003).

3.5. Flavor

O *flavor* é considerado um dos atributos mais importantes para a aceitação de um alimento pelo consumidor (GUICHARD, 2006). Vários métodos têm sido reportados para a microencapsulação de *flavors*, mas a técnica mais comumente empregada é a secagem por *spray*. A microencapsulação de *flavors* hidrofóbicos é de muita importância para as indústrias de *flavors* e de alimentos, para atingir boa estabilidade química e liberação controlada (GHARSALLOUI et al., 2007).

Os *flavors* são sistemas muito complexos pela sua variabilidade. Alguns *flavors* solúveis em água são mais estáveis em carboidratos e alguns são mais estáveis em matrizes constituídas por lipídeos (MADENE et al., 2006). Os óleos essenciais, principalmente os ricos em monoterpenos, são geralmente usados como *flavors*. A maior polaridade, que leva à maior solubilidade do composto encapsulado em um meio aquoso, resulta em uma alta capacidade de difusão através da matriz durante a secagem e conseqüentemente em perda durante a formação das cápsulas (ROSENBERG, KOPPELMAN & TALMON, 1990). A difusão dos voláteis através da matriz da parede durante a secagem por *spray* pode ser explicada por um mecanismo de permeabilidade seletiva. Este assume principalmente que a retenção do composto é função do volume molar do núcleo (GHARSALLOUI et al., 2007). Mostrou-se logo que poderia ser o diâmetro molecular e não o volume molar que determina

a difusão dos compostos através da matriz durante o processo de secagem (BERTOLINI, SIANI & GROSSO, 2001). Estes autores observaram que moléculas monoterpênicas com a mesma massa molecular ($C_{10}H_{16}$) e solubilidades similares, tiveram rendimentos de retenção diferentes no processo de secagem, sendo explicadas tais diferenças pelas estruturas moleculares dos monoterpenos. As dimensões moleculares têm influência sobre a perda de *flavors* já que estão diretamente relacionadas com a difusão das moléculas (SOOTTINTAWAT et al., 2003).

3.6 Microencapsulação

A microencapsulação é um processo no qual um material sensível ou “núcleo” é encapsulado em um polímero, agente encapsulante ou “material de parede” (SOOTTITANTAWAT et al., 2005b). Mais especificamente em alimentos, a microencapsulação é uma técnica pela qual gotas de líquido, partículas sólidas ou compostos gasosos são envolvidos em matrizes uniformes de um agente encapsulante de grau alimentício, formando uma barreira física entre o núcleo e os outros componentes do produto. O material do interior da microcápsula é chamado núcleo ou fase interna, enquanto a parede é chamada cobertura, material de parede ou membrana. A retenção destes núcleos depende da sua funcionalidade química, solubilidade, polaridade e volatilidade. O material de parede pode ser composto de uma ou duas camadas e o núcleo de um ou vários ingredientes (GHARSALLOUI et al., 2007).

Os fatores a serem considerados na obtenção de microcápsulas são o tipo de material de parede, concentração e natureza dos voláteis a serem retidos, concentração e viscosidade da emulsão, tamanho das gotas da emulsão, temperatura do ar na entrada do secador e morfologia da cápsula (RÉ, 1998).

Para alimentos, as principais vantagens oferecidas pela microencapsulação são: proteger componentes sensíveis do alimento de outros ingredientes alimentares durante o armazenamento, proteger contra a perda nutricional e adicionar nutrientes aos alimentos depois do processamento, incorporar mecanismos de liberação com o tempo na formulação, mascarar ou preservar *flavors* e aromas, maior flexibilidade e controle na elaboração de alimentos, evitar a transferência do recheio para o meio externo ou sua degradação frente a

condições adversas como a luz, oxigênio, umidade e ingredientes reativos, prevenção contra a aglomeração, promoção de uma melhor manipulação do recheio na forma de microcápsulas, através da redução da higroscopicidade e aumento da uniformidade e transformação de líquidos em sólidos para uso em sistemas secos (RÉ, 1998; SHAHIDI & HAN, 1993).

A escolha do processo de encapsulação para uma aplicação específica é baseada em parâmetros como: tamanho de partícula requerido, propriedades físicas e químicas do núcleo e material de parede, aplicações para o material microencapsulado, mecanismos de liberação desejada, escala de produção industrial e custo do processo. O material de parede pode ser selecionado dentre uma ampla variedade de polímeros sintéticos ou naturais, dependendo do agente ativo a ser encapsulado e das características desejadas nas microcápsulas (RÉ, 1998).

As técnicas de microencapsulação podem ser divididas em três grupos:

- Métodos físicos: secagem por *spray* com partículas entre 5 e 500 μm , pulverização em banho térmico, leite fluidizado ($> 100 \mu\text{m}$), extrusão centrífuga com múltiplos orifícios ($> 50 \mu\text{m}$), co-cristalização e liofilização.
- Métodos químicos: inclusão molecular e polimerização interfacial (1-500 μm).
- Métodos físico-químicos: coacervação (20-1000 μm), separação por fase orgânica, pulverização em agente formador de reticulação e envolvimento lipossômico (SHAHIDI & HAN, 1993).

A técnica mais comum para realizar a microencapsulação de *flavors* é por secagem por *spray*, a qual permite a transformação de uma alimentação em estado fluido (solução, dispersão, emulsão) em partículas secas (SOOTTITANTAWAT et al., 2005a). A aplicação do processo de *secagem por spray* em microencapsulação envolve três etapas básicas: a preparação da dispersão ou emulsão a ser processada, a homogeneização da dispersão e a atomização dentro da câmara de secagem (GHARSALLOUI et al., 2007). A rápida evaporação da água da matriz encapsulante durante a secagem faz com que o núcleo permaneça a uma temperatura abaixo de 100°C, o que permite que o processo seja empregado até mesmo para substâncias termossensíveis. Devido à complexidade da composição do núcleo é possível haver perdas de componentes com pontos de ebulição

muito baixos. A produção de pó com granulometria fina é outra limitação do processo, pois poderá tornar necessária uma nova manipulação, como a aglomeração, para aumentar o tamanho da partícula (DAIÚTO & CEREDA, 2003).

3.7 Agentes microencapsulantes

Existem numerosos materiais de parede disponíveis para uso como agentes encapsulantes de aromas e óleos. Para microencapsulação por secagem por *spray*, em particular, a seleção do material de parede é crítica, já que tem influência nas propriedades da emulsão antes da secagem, na retenção dos voláteis durante o processo e na vida de prateleira do pó encapsulado depois da secagem (JAFARI et al., 2008a).

A funcionalidade química, solubilidade e difusão através da matriz formada, determinam o grau de retenção dos compostos do núcleo durante a produção das microcápsulas por secagem por *spray*. Assim, a eficiência de microencapsulação e a estabilidade das microcápsulas durante o armazenamento, são fortemente dependentes da composição do material de parede. Dependendo da natureza do material do núcleo e das condições desejadas no produto final, materiais de parede podem ser selecionados desde uma ampla variedade de polímeros naturais e sintéticos (GHARSALLOUI et al., 2007).

A seleção do agente microencapsulante para cada aplicação é importante, pois cada um possui propriedades emulsificantes e de formação de filme únicas, que afetam o seu desempenho como encapsulante. Os critérios para a seleção do material de parede estão principalmente baseados sobre as suas propriedades físico-químicas tais como solubilidade, massa molecular, temperatura de transição vítrea, cristalinidade, difusibilidade, propriedades de formação de filme, capacidade emulsificante, custos (GHARSALLOUI et al., 2007), propriedades na secagem e viscosidade (RÉ, 1998). O material de parede deve ser insolúvel e não reativo com o núcleo (AZEREDO, 2005).

A microencapsulação de ingredientes alimentares é freqüentemente atingida com biopolímeros de várias fontes (GHARSALLOUI et al., 2007). Os materiais mais utilizados como agentes encapsulantes incluem: gomas (alginatos de sódio, carragena, goma arábica); carboidratos (açúcares, amido, dextrinas, xarope de milho); celuloses (acetilcelulose, carboximetilcelulose, etilcelulose, metilcelulose, nitrocelulose); lipídeos (ácido esteárico,

ceras, diglicerídeos, gorduras hidrogenadas, monoglicerídeos, óleos, parafina e triestearina); proteínas (albumina, caseína, gelatina e glúten). Devido à dificuldade em se encontrar um polímero ideal, a utilização de combinações de diferentes tipos de agentes formadores de cobertura deve ser testada.

3.7.1 Proteínas

As proteínas são utilizadas como ingredientes em alimentos pela sua capacidade emulsificante e estabilizante em sistemas contendo lipídeos (GUICHARD, 2006), assim como por suas excelentes propriedades funcionais (solubilidade, viscosidade, emulsificação e propriedades de formação de filme) (MORR & HA, 1993); tornando-se de interesse para a encapsulação de *flavors* (HOGAN et al., 2001). A habilidade de proteínas para interagir com água, pequenos íons e outros polímeros na interface óleo/água lhes permite estabilizar as gotas de emulsões que são formadas durante a homogeneização pela redução da taxa de coalescência (WALSTRA, 2007). As proteínas não diminuem a tensão superficial tanto quanto os surfactantes, mas a saturação efetiva da superfície é atingida em concentrações molares de proteína de 10^3 - 10^4 vezes menor do que os surfactantes de baixo peso molecular (JAYASUNDERA et al, 2009).

Alguns fatores afetam a habilidade das proteínas para atuar como agentes microencapsulantes; entre eles, a concentração da proteína, a proporção das faixas dispersante e dispersa, condições de processamento como o tipo e a pressão de homogeneização e as propriedades do material a ser encapsulado; além de fatores ambientais como temperatura, pH, composição e força iônica. Certas propriedades intrínsecas das proteínas e hidrocolóides podem afetar também a sua capacidade de interagir com a água, pequenos íons, outras macromoléculas ou com a fase dispersa (KIM, MORR & SCHENZ, 1996). A temperatura também parece ter efeito importante nas propriedades de ligação, mas só quando a estrutura das proteínas é modificada, particularmente por desnaturação térmica. O tratamento térmico induz o desdobramento das proteínas, o qual modifica a natureza da ligação, resultando em uma diminuição da associação e um aumento do número de sítios de ligação (DAMODARAN & KINSELLA, 1981).

As proteínas interagem com muitos compostos de *flavors* como aldeídos, cetonas, iononas e ésteres; a adição de proteínas nestes compostos resulta em efeitos que também dependem do meio e da matriz (GUICHARD, 2006). Uma parte dos componentes de *flavor* contém grupos carbonila, que podem interagir com os grupos amina das proteínas, iniciando a Reação de Maillard, gerando pigmentos marrons ou perda do *flavor*; a escolha do uso de proteínas para a encapsulação de *flavor* depende dos componentes do aroma a ser encapsulado; se o *flavor* não contém grupos carbonila, pode ser muito eficaz encapsulá-lo em uma matriz protéica (CHARVE & REINECCIUS, 2009).

As proteínas mais comumente usadas para a encapsulação de ingredientes alimentícios são as proteínas do soro do leite e a gelatina (GHARSALLOUI et al., 2007), pois elas possuem propriedades funcionais requeridas para a formação da parede das microcápsulas (ROSENBERG & SHEU, 1996). A proteína de soro de leite atua como uma barreira contra a oxidação do óleo de laranja microencapsulado e limita a oxidação do limoneno, oferecendo melhor proteção que os carreadores de *flavor* tradicionais, sendo menos permeáveis ao oxigênio (CHARVE & REINECCIUS, 2009); proporcionando uma excelente base para a microencapsulação de voláteis por secagem por *spray*.

Jafari et al., (2008) observaram para amostras preparadas com amido uma alta relação entre o aumento da concentração de óleo na superfície, com o aumento do tamanho das gotas da emulsão, quando comparado com concentrado protéico do soro de leite; sugerindo que as capacidades de emulsificação e encapsulação do amido são limitadas em relação ao concentrado protéico do soro de leite, principalmente em emulsões com tamanhos de gotas grandes, o que poderia ser atribuído à capacidade emulsificante das proteínas.

Conjugados de proteína e polissacarídeos podem combinar as propriedades emulsificantes das proteínas (SHEPHERD, ROBERTSON & OFMAN, 2000) com o efeito estabilizante das maltodextrinas pois estas aumentam a viscosidade das emulsões quando empregadas em altos teores de sólidos (BERISTAIN, GARCÍA & VERNON-CARTER, 1999).

3.7.2 Maltodextrinas

Carboidratos como amidos, maltodextrinas e xaropes de milho são geralmente usados na microencapsulação de alimentos, por possuírem propriedades desejáveis em um agente encapsulante, tais como baixa viscosidade da solução mesmo em altos teores de sólidos e boa solubilidade; embora não tenham a funcionalidade interfacial associada aos materiais como as proteínas do soro de leite (MOREAU & ROSENBERG, 1996; KIM & MORR, 1996) precisando ser modificados quimicamente para melhorar a sua atividade superficial.

As maltodextrinas são polissacarídeos que não apresentam sabor doce, formados por cadeias de D-glicose conectadas por ligações α -(1,4), produzidas pela hidrólise ácida ou enzimática do amido de milho (SHAHIDI & HAN, 1993). Os polímeros de glicose obtidos podem variar em longitude e massa molecular; sua viscosidade é inferior à da goma arábica e não apresentam grupos lipofílicos, o que faz com que as suas propriedades emulsificantes sejam pobres. Suas vantagens incluem sabor leve, possibilidade de utilização em altas concentrações de sólidos e melhoria da vida de prateleira de óleos essenciais cítricos (FERNÁNDEZ et al., 2002). Estes produtos são amplamente usados como materiais de parede em microencapsulação por secagem por *spray*. A sua diferença é no tamanho molecular médio e são classificados quanto à base de dextrose equivalente (DE), que é uma medida do grau de hidrólise do amido (HOGAN et al., 2001). Embora os polissacarídeos não apresentem regiões hidrofóbicas que possam interagir com a fase do óleo para estabilizar emulsões (SHEPHERD, ROBERTSON & OFMAN, 2000), fornecem estabilidade oxidativa para óleos encapsulados (GHARSALLOUI et al., 2007).

A utilização de carboidratos de baixo peso molecular em microencapsulação está geralmente associada com problemas de *caking* (estrutura aglomerada), colapso e recristalização de carboidratos amorfos durante o armazenamento (GHARSALLOUI et al., 2007). *Caking* pode ser explicado pela formação de enlaces entre partículas adjacentes quando a viscosidade da superfície atinge um valor crítico (LE MESTE et al., 2002).

As propriedades físicas e funcionais das maltodextrinas e as do xarope de glicose em função do DE, estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 *Propriedades físicas e funcionais de hidrolisados, em função do DE.*

PROPRIEDADES	INTENSIDADE DA HIDRÓLESE			
	Dextrose Equivalente			
	Amido	→ DE baixo	→ DE alto	→ Glicose
Viscosidade	←		Aumenta	
Poder ligante e de coesão	←		Aumenta	
Sabor adocicado			Aumenta	→
Poder higroscópico			Aumenta	→
Poder de retenção de água	←		Aumenta	
Poder anticristalizante	←		Aumenta	
Escurecimento pelo calor			Aumenta	→
Temperatura de congelamento	←		Aumenta	
Realce de aroma			Aumenta	→
Fermentabilidade			Aumenta	→

Fonte: Catálogo Roquette (s/d), citado por Surmely (2003).

Anandaram & Reineccius (1986) observaram que a retenção de *flavors* voláteis aumentou com o aumento de DE das maltodextrinas, sugerindo a importância do DE sobre a funcionalidade do sistema de parede. Maltodextrinas com baixo grau de DE podem produzir depressões superficiais e fissuras, tornando o material de parede mais permeável ao oxigênio; já as maltodextrinas com altos valores de DE podem formar sistemas de parede mais densos e menos permeáveis ao oxigênio fornecendo maior estabilidade durante o armazenamento (CAI & CORKE, 2000). Bangs & Reineccius (1981), ao contrário, observaram que as maltodextrinas com uma DE 10 tiveram melhor retenção, mas com o aumento da DE (DE 15, DE 20, DE 25 DE e 36,5), a retenção do *flavor* diminuiu.

3.7.3 Gomas

A goma arábica é um polissacarídeo incomum devido às suas excelentes propriedades emulsificantes e baixa viscosidade, apesar da sua alta massa molecular (cerca de 400.000 Da). Este polímero está constituído por ácido D-glucurônico, L-ramnose, D-galactose e L-arabinose, com aproximadamente 2% de proteína; sendo as suas propriedades de emulsificação associadas com a presença desta fração protéica (DICKINSON, 2003).

Estes materiais têm a capacidade de reter voláteis durante o processo de secagem e protegê-los contra a perda durante o armazenamento (CHARVE & REINECCIUS, 2009). A goma arábica é geralmente utilizada pela sua capacidade de produzir emulsões estáveis com a maioria dos óleos em uma ampla faixa de pH, utilizando-se frequentemente uma relação óleo/material de parede menor que 0,15, quando este material é empregado. Esta goma se sobressai devido às suas excelentes propriedades emulsificantes e junto com o amido modificado, têm sido os materiais carreadores mais comumente usados para a encapsulação de *flavors* por secagem por *spray* (GHARSALLOUI et al., 2007).

Apesar da habilidade emulsificante e da boa retenção de voláteis promovidos pela goma arábica, seu alto custo e disponibilidade limitada, associada às suas impurezas, têm restringido seu uso (RÉ, 1998).

3.8. Secagem por atomização

Secagem por *spray* é uma operação unitária pela qual um produto líquido é atomizado em uma corrente de gás quente para a obtenção de um pó instantaneamente; o gás geralmente utilizado é ar ou, mais raramente um gás inerte como o nitrogênio (GHARSALLOUI et al., 2007). O solvente nas gotas é removido rapidamente pela energia térmica fornecida no secador (HE, DAVIS & ILLUM, 1999). No momento do contato das gotas com o ar quente, balanços de energia e massa são estabelecidos entre a fase líquida e gasosa, assim a transferência de calor é realizada na direção ar-produto como um resultado da diferença das temperaturas, e a transferência de água é realizada em direção oposta produto-ar, devido à diferença das pressões de vapor. A taxa de secagem diminui rapidamente tornando-se dependente da taxa de difusão de água através da parede e termina teoricamente quando a temperatura da partícula atinge o valor da temperatura do ar. (GHARSALLOUI et al., 2007). Como a temperatura de ebulição da água é 100°C em condições padrão, a temperatura do ar de entrada no secador deve ser maior que este valor (HE, DAVIS & ILLUM, 1999).

Os principais fatores que devem ser otimizados na secagem por *spray* são a temperatura da alimentação, a temperatura do ar de entrada e a temperatura do ar de saída. As temperaturas da emulsão na alimentação modificam sua viscosidade, fluidez e, portanto,

a capacidade de formação de partículas durante a secagem. A temperatura do ar de entrada é diretamente proporcional à taxa de secagem das microcápsulas e o teor final de água. Quando a temperatura do ar de entrada é baixa, a lenta taxa de evaporação causa a formação de microcápsulas com alta densidade, alto teor de água, pouca fluidez e fácil aglomeração (GHARSALLOUI et al., 2007), e altas temperaturas podem causar evaporação excessiva, resultando na formação de fissuras na matriz e causando a liberação ou deterioração do material de núcleo.

Em geral, as microcápsulas produzidas por secagem por *spray* são do tipo matriz. Embora a distribuição de tamanho das cápsulas durante a microencapsulação seja função de muitos parâmetros de processo, a secagem por atomização resulta tipicamente em microcápsulas menores que 100 µm. A liberação por solvente e difusão são os mecanismos mais empregados na liberação do núcleo das microcápsulas obtidas por secagem por *spray*. A liberação por solvente está baseada na solubilização da parede da cápsula (tipicamente em água ou materiais lipofílicos), seguida pela liberação do material do núcleo. A liberação por difusão depende das interações entre o núcleo e o material de parede e a taxa na qual o núcleo consegue passar através da parede. Características das microcápsulas como estrutura química, espessura, porosidade, tamanho e integridade da superfície, também são determinantes na taxa de difusão. No estado amorfo, matrizes de estrutura vítrea são consideradas bastante impermeáveis à difusão, enquanto matrizes no estado borrachento ou gomoso são mais susceptíveis à difusão de solutos (RÉ, 1998).

Pela diminuição do teor de umidade e da atividade de água, a secagem por *spray* é geralmente usada na indústria de alimentos para garantir estabilidade microbiológica dos produtos, evitar o risco de degradações químicas ou biológicas, reduzir os custos de armazenamento e transporte e finalmente, para obter um produto com propriedades específicas, como solubilidade instantânea (GHARSALLOUI et al., 2007).

Esta técnica é a mais comum e barata para produzir materiais alimentícios microencapsulados, os equipamentos estão facilmente disponíveis e os custos de produção são baixos (GHARSALLOUI et al., 2007).

4. Material e Métodos

4.1 Material

4.1.1 Matéria prima

Como matéria-prima foi utilizado óleo essencial de laranja, gentilmente fornecido pela empresa Citrosuco FISCHER S/A Com. Ind e Agr. (Limeira – São Paulo), com as seguintes especificações: densidade a 25°C: 0,843 g/cm³; índice de refração a 20°C: 1,4728; aldeídos: 1,74%.

4.1.2 Materiais de parede

Os materiais de parede usados foram o concentrado protéico de soro de leite (CPS), a goma arábica (GA) e a maltodextrina (MD) 20 DE. A goma arábica tipo INSTANTGUM BB foi gentilmente fornecida pela Colloids Naturels Brasil (CNI) (São Paulo, Brasil). A maltodextrina MOR-REX[®] 1920 (DE = 18,5) foi concedida pela Corn Products (Mogi-Guaçu, Brasil), e o concentrado protéico de soro de leite LACPRODAN[®]-80 (80-84% de proteína em base seca) pela Arla Foods Ingredients (São Paulo, Brasil).

4.1.3 Antiespumante

Para evitar a formação de espuma durante o processo de destilação, foi utilizado o antiespumante à base de silicone e sílica com glicóis SILAEX SQ 4330, gentilmente fornecido pela empresa Silaex[®] Química Ltda. (São Paulo, Brasil).

4.2 Métodos

Foi feita inicialmente a caracterização do óleo essencial de laranja através da análise da composição de voláteis por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-EM). Como testes preliminares para o estudo do processo de microencapsulação de óleo de laranja, inicialmente, foram avaliadas a velocidade de homogeneização das pré-emulsões, a temperatura de entrada do ar de secagem e a vazão de alimentação.

Posteriormente foi realizado um planejamento experimental que teve como finalidade avaliar a influência do conteúdo de sólidos totais (10 a 30%), a concentração de

óleo em relação aos sólidos totais (10 a 30%) e a pressão de homogeneização da emulsão (0 a 1000 bar) sobre a viscosidade, o tamanho médio das gotas da emulsão, a retenção de óleo na emulsão e no pó, o teor de óleo superficial, a eficiência de encapsulação e a retenção de óleo. Em seguida, nas condições otimizadas do planejamento foi avaliada a influência do número de passagens da emulsão através do homogeneizador a alta pressão.

Finalmente, nas condições selecionadas do planejamento e do número de ciclos através do homogeneizador a alta pressão foi avaliada a influência de diferentes materiais de parede sobre as características das micropartículas, a retenção do limoneno e a estabilidade oxidativa do óleo de laranja puro e encapsulado.

Para um melhor entendimento do processo, a Figura 4.1 ilustra todas as etapas deste trabalho.

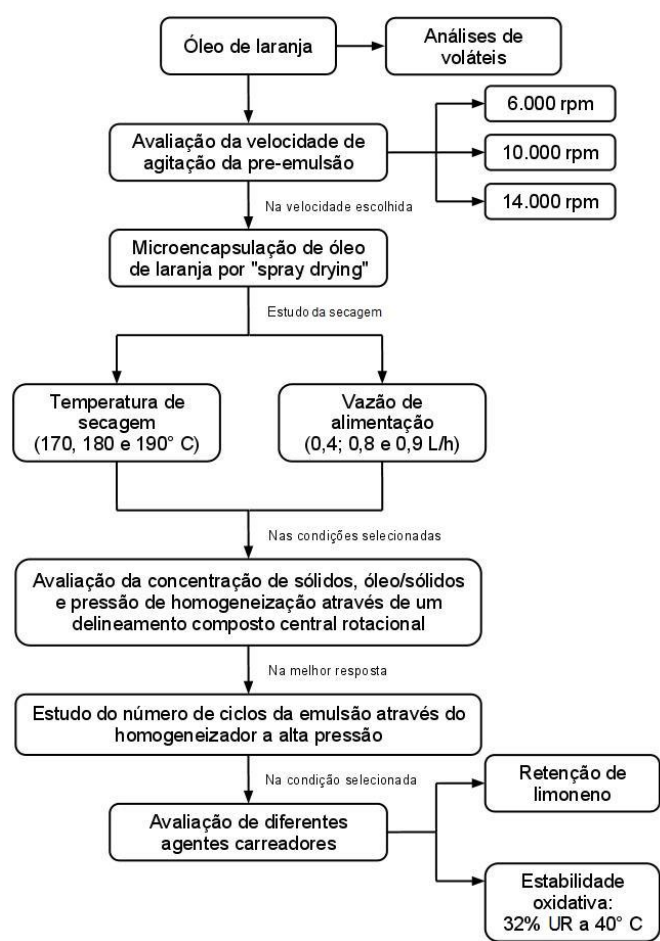


Figura 4.1 Diagrama de fluxo das etapas deste trabalho

4.2.1 Caracterização dos compostos voláteis.

4.2.1.1. Caracterização do óleo de laranja puro.

A caracterização do óleo de laranja puro foi feita em relação à composição dos voláteis, através da análise de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

A extração de compostos voláteis foi realizada por microextração de fase sólida utilizando-se uma fibra de Polidimetilsiloxano/Divinilbenzeno/Carboxen com filme de 50/30 μm , a 25°C durante 20 minutos e cinco minutos de dessorção a 260°C. As condições de análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM) da amostra foram as seguintes: equipamento CG/EM modelo 5970 fabricado pela Hewlett-Packard; coluna capilar de 25 m x 0,20 mm x 0,30 μm DB-FFAP; gás de arraste He a 1 mL/min; temperatura do injetor de 260°C, no modo split (1:10); temperatura do forno de 40°C, seguido de rampa de 40 a 220°C a taxa de 3°C/min, de 220 a 260°C a taxa de 10°C/min, para um tempo total de corrida de 64 min; sendo que o detector era do tipo quadrupolo linear. Para a identificação dos compostos voláteis na amostra obtidos por *headspace* utilizou-se a base de dados de espectros de massas NIST105, NIST21 e WILEY275.

4.2.1.2. Quantificação do limoneno, epóxido de limoneno e carvona nas micropartículas de óleo de laranja.

A caracterização das micropartículas de óleo de laranja quanto ao seu teor de limoneno, epóxido de limoneno e de carvona, foi realizada através de cromatografia gasosa. Foram construídas curvas padrão com 6 pontos de calibração ($R^2 > 0,99$) através da injeção dos compostos puros em diferentes concentrações. Posteriormente foram integradas as áreas dos picos obtidos de limoneno, epóxido de limoneno e de carvona nas diferentes microcápsulas e as suas concentrações foram calculadas com base nas equações obtidas das curvas de calibração para cada composto padrão.

A extração dos compostos das microcápsulas foi realizada por extração com solvente, utilizando-se hexano contendo o padrão interno ciclohexanona a 1%. Após a destilação de 5 g de emulsão ou 2 g de pó, 10 μl do óleo recuperado foram misturados com

1 ml de hexano contendo o padrão interno ciclohexanona a 1% e agitados em um misturador do tipo vortex por 30 segundos; sendo posteriormente injetado 1 µl desta solução no cromatógrafo. As condições de análise por cromatografia gasosa das amostras foram as seguintes: equipamento CG modelo 6890 fabricado pela Hewlett-Packard Series GC System; coluna capilar de 30 m x 250 µm x 0,25 µm Phenyl/MethylSiloxane; gás de arraste He a 23,5mL/min; temperatura do injetor 200°C, no modo splitless; temperatura do forno de 50°C, seguido de rampa de 50 a 140°C a taxa de 10°C/min (mantida 2 min), de 140 a 220°C a taxa de 30°C/min (mantida 2 min), para um tempo total de corrida de 15,7 min. Foi utilizado um Detetor de Ionização de Chama à temperatura de 250°C. Para a identificação dos compostos nas microcápsulas de óleo de laranja, foram injetados os compostos puros como referência (limoneno, epóxido de limoneno e carvona) e foram determinadas as concentrações através das curvas padrão.

4.2.2. Formação da emulsão

Os materiais de parede foram dispersos em água deionizada à temperatura ambiente e misturados até a completa dissolução. Estes materiais foram deixados em repouso em um banho de água à temperatura ambiente durante 24 horas para garantir a saturação total dos polímeros. Após um dia de hidratação, o material de parede foi misturado com o óleo de laranja e a pré-emulsão ou emulsão primária foi formada através do uso de um homogeneizador de tipo rotor-estator (ULTRA TURRAX IKA- Modelo T18 Basic – Alemanha) operando a 14.000 rpm durante 5 minutos. Posteriormente foi formada a emulsão secundária, utilizando-se um homogeneizador a alta pressão de dois estágios (NS1001L2K-PANDA2K, Niro Soave S.p.A. – Parma, Itália). A pressão no primeiro estágio variou entre 200 e 1000 bar e no segundo estágio foi de 50 bar. As emulsões foram homogeneizadas a alta pressão com a finalidade de se obter partículas de menor tamanho e mais estáveis à coalescência.

4.2.3. Caracterização da emulsão

As emulsões foram caracterizadas segundo a estabilidade física, pela medida da cremação formada durante o armazenamento por 24 horas a 20-25°C; tamanho das gotas, comportamento reológico e óleo total nas emulsões.

4.2.3.1. Avaliação da estabilidade

Após o preparo das emulsões, alíquotas das amostras foram transferidas para provetas graduadas de 10 mL (com 15,5 mm de diâmetro interno e 65 mm de altura), seladas e armazenadas à temperatura ambiente por um dia, para observar se houve cremação ou sedimentação das gotas.

4.2.3.2. Determinação do diâmetro médio das gotas da emulsão

Imediatamente após o preparo das emulsões, estas foram analisadas por microscopia ótica para determinar o tamanho médio das gotas e verificar se houve coalescência.

A determinação do tamanho médio das gotas na emulsão foi feita por microscopia ótica utilizando-se um microscópio ótico Jenaval (Carl Zeiss, Oberkochen, Germany) com captação de imagens através de uma câmera digital controlada pelo programa EDN-2 Microscopy Image Processing System, utilizando a objetiva de 100 x com optovar 1,25 x. O tamanho de partícula foi determinado pelo mesmo programa, medindo-se pelo menos 500 partículas por amostra processada. A distribuição de tamanho das gotas da emulsão foi obtida através da construção de histogramas com auxílio do programa Microcal Origin pro 8.0 (Microcal Software, Inc., MA, USA). O diâmetro médio de Sauter ($D_{3,2}$), foi calculado segundo a Equação 4.1.

$$D_{3,2} = \frac{\sum_i Z_i D_i^3}{\sum_i Z_i D_i^2} \quad (4.1)$$

Onde: Z_i , é o número de gotas com diâmetro D_i .

4.2.3.3. Comportamento reológico

Para a determinação da viscosidade das emulsões foi utilizado um reômetro de deformação controlada (Physica MCR 301 Rheometer - Anton Paar, Graz, Áustria). As medidas foram feitas em triplicata, usando uma geometria de placas paralelas de 75 mm de

diâmetro, com temperatura controlada a 25°C por sistema Peltier e gap de 0,5 mm. As emulsões foram avaliadas imediatamente após o seu preparo.

As curvas de escoamento foram obtidas através de um programa de passos múltiplos usando intervalos de tensões de cisalhamento diferentes para cada amostra, mas que correspondessem a um intervalo de 0-300 s⁻¹. Todas as análises foram realizadas em três etapas consecutivas, sendo a primeira a uma taxa de deformação crescente de 0 a 300 s⁻¹ (subida 1), a segunda com taxa decrescente de 300 a 0 s⁻¹ (descida) e a terceira novamente com taxa crescente de 0 a 300 s⁻¹ (subida 2), a fim de eliminar possíveis efeitos de tixotropia. As curvas de escoamento avaliadas foram as correspondentes à subida 2. Os modelos para fluidos Newtonianos (Equação 4.2) e da Lei de potência (Equação 4.3) foram utilizados para ajustar as curvas de escoamento. A viscosidade das amostras foi calculada como a relação entre a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) e a tensão (σ) obtidas.

$$\sigma = \mu \cdot \dot{\gamma} \quad (4.2)$$

$$\sigma = k \cdot (\dot{\gamma})^n \quad (4.3)$$

Onde μ é a viscosidade, k é o índice de consistência e n é o índice de escoamento.

4.2.4. Secagem por atomização

O processo foi realizado em um secador laboratorial (mini *spray dryer* – Modelo MSD 1,0 – Labmaq, Ribeirão Preto, Brasil) com câmara de secagem de 500 mm x 150 mm e bico atomizador do tipo duplo fluido, com orifício de 1,2 mm de diâmetro. A alimentação no secador foi feita através de uma bomba peristáltica, com uma vazão do ar de secagem foi de 36 m³/h, pressão do ar comprimido de 0,25 MPa e vazão do ar comprimido de 2,4 m³/h.

4.2.5 Avaliação da velocidade de homogeneização

Para escolher a velocidade de homogeneização da pré-emulsão formada por um homogeneizador do tipo rotor-estator, fixou-se o tempo de formação da emulsão em 5 minutos e foram testadas 3 velocidades diferentes (6.000, 10.000 e 14.000 rpm).

A finalidade deste teste foi encontrar uma condição de emulsificação que atingisse o menor tamanho das gotas da emulsão. Para estes experimentos o teor de sólidos totais na emulsão foi mantido em 30%, a proporção óleo:sólidos totais foi mantida em 1:4 e se utilizou como matriz encapsulante uma mistura de concentrado protéico de soro de leite com maltodextrina DE 20, em uma taxa 1:3, respectivamente.

4.2.6 Avaliação da temperatura de secagem e da vazão de alimentação

Com a velocidade de agitação otimizada, foram realizados cinco ensaios para determinar a temperatura do ar de secagem e a vazão de alimentação que resultasse em uma maior retenção de óleo.

Foram empregadas três temperaturas de secagem (170, 180 e 190°C) e três vazões de alimentação (0,4, 0,8 e 0,9 L/h). Para estes experimentos o teor de sólidos totais na emulsão foi fixado em 30%, a relação óleo:sólidos totais foi mantida em 1:4 e se empregou como material de parede, concentrado protéico de soro de leite misturado com maltodextrina DE 20, em uma proporção 1:3, respectivamente.

4.2.7 Planejamento experimental

Após escolhidas a velocidade de homogeneização das pré-emulsões, a temperatura de entrada do ar de secagem e a vazão de alimentação, foi realizado um planejamento experimental 2^3 completo; com 8 pontos fatoriais, 3 pontos centrais e 6 pontos axiais, para um total de 17 ensaios.

No planejamento foi empregado como material de parede a maltodextrina (MD DE 20) e o concentrado protéico de soro de leite (CPS), em uma proporção 3:1. As variáveis independentes estudadas no processo foram a concentração de sólidos totais, a concentração de óleo em relação ao teor de sólidos totais e a pressão de homogeneização.

As respostas avaliadas no planejamento foram o tamanho médio das gotas da emulsão, viscosidade, retenção de óleo na emulsão, higroscopicidade, atividade de água, umidade, densidade aparente, óleo total no pó, óleo superficial, eficiência de encapsulação e a retenção de óleo. Para os pontos axiais do planejamento foi avaliado também o tamanho das micropartículas.

As Tabelas 4.1 e 4.2 apresentam os valores das variáveis independentes codificadas e os ensaios realizados para o planejamento experimental, respectivamente.

Tabela 4.1. *Variáveis independentes codificadas.*

Variáveis independentes	-1,68	-1	0	1	1,68
Sólidos totais (%)	10	14	20	26	30
Óleo/Agente encapsulante (%)	10	14	20	26	30
Pressão de homogeneização (bar)	0	200	500	800	1000

Tabela 4.2. *Variáveis analisadas e níveis de cada variável estudada.*

Ensaio	Variáveis independentes		
	Sólidos totais (%)	Óleo/Sólidos (%)	Pressão de homogeneização (bar)
1	14(-1)	14(-1)	200(-1)
2	26(+1)	14(-1)	200(-1)
3	14(-1)	26(+1)	200(-1)
4	26(+1)	26(+1)	200(-1)
5	14(-1)	14(-1)	800(+1)
6	26(+1)	14(-1)	800(+1)
7	14(-1)	26(+1)	800(+1)
8	26(+1)	26(+1)	800(+1)
9	10(-1,68)	20(0)	500(0)
10	30(+1,68)	20(0)	500(0)
11	20(0)	10(-1,68)	500(0)
12	20(0)	30(+1,68)	500(0)
13	20(0)	20(0)	0(-1,68)
14	20(0)	20(0)	1000(+1,68)
15	20(0)	20(0)	500(0)
16	20(0)	20(0)	500(0)
17	20(0)	20(0)	500(0)

A Figura 4.2 ilustra o processo de obtenção das micropartículas através do planejamento experimental.

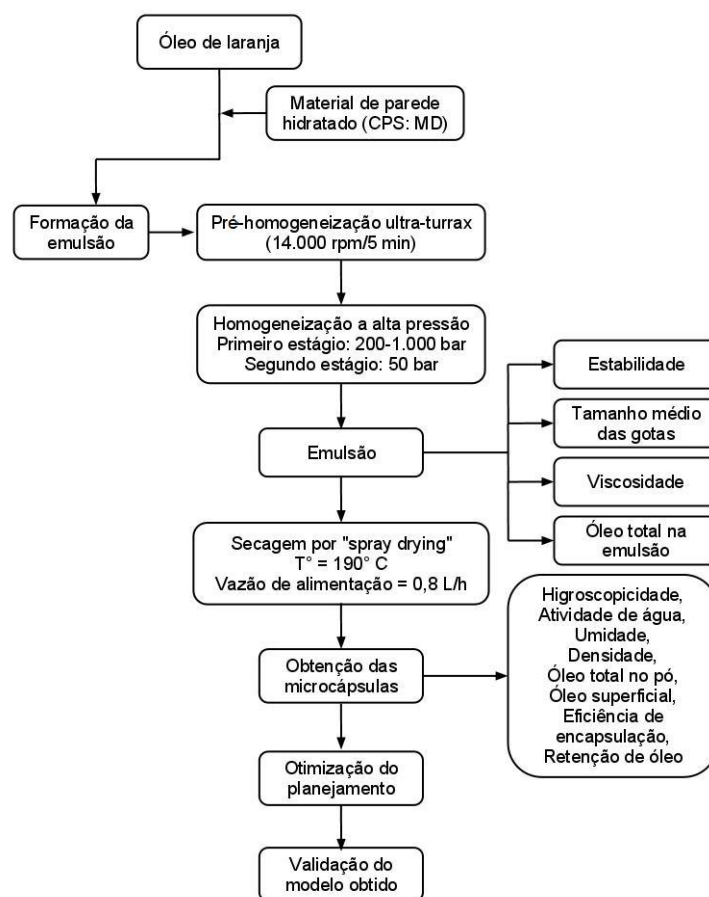


Figura 4.2 Diagrama de fluxo das etapas executadas para os ensaios do planejamento experimental

4.2.8. Efeito do ciclo de passagens da emulsão através do homogeneizador a alta pressão

Nas condições selecionadas através do planejamento experimental e usando concentrado protéico de soro de leite misturado com maltodextrina DE 20 em uma proporção 1:3, foi avaliado o efeito do número de passagens da emulsão através do homogeneizador sobre as propriedades da emulsão e das partículas.

As emulsões foram pré-homogeneizadas em um homogeneizador do tipo rotor-estator, a uma velocidade de 14.000 rpm, durante cinco minutos e depois em um homogeneizador a alta pressão a 650 bar, pressão de homogeneização otimizada no processo, variando-se o número de passagens pelo homogeneizador de 1 a 4 ciclos e

avaliando-se a estabilidade da emulsão, a viscosidade, o tamanho médio das gotas da emulsão e o teor de óleo retido na emulsão.

As emulsões obtidas finalmente foram encapsuladas por secagem por atomização e as partículas finais foram caracterizadas quanto a seu tamanho de partícula, higroscopicidade, atividade de água, densidade aparente, conteúdo de umidade, óleo total no pó, óleo superficial, eficiência de encapsulação e retenção de óleo.

A Figura 4.3 ilustra as etapas realizadas nesta parte do estudo.

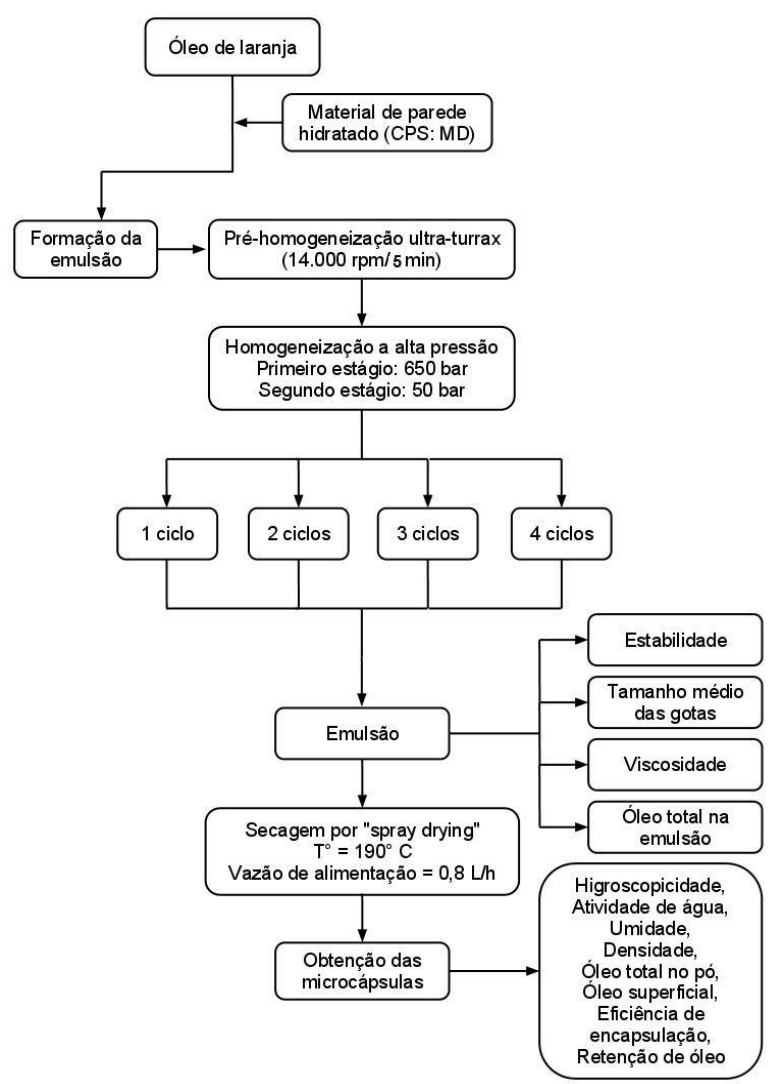


Figura 4.3 Diagrama de fluxo do estudo de número de ciclos através do homogeneizador a alta pressão

4.2.9. Efeito do uso de diferentes materiais de parede

Também foi avaliado o uso de diferentes materiais de parede nas condições otimizadas do planejamento experimental. Foram empregadas para a obtenção das micropartículas os materiais puros (goma arábica (GA) ou concentrado protéico de soro de leite (CPS)) ou misturas de concentrado protéico de soro de leite:maltodextrina e goma arábica:maltodextrina em proporções de 1:3, 1:1 ou 3:1. A Figura 4.4 ilustra o fluxograma com as etapas realizadas para a produção das micropartículas de óleo de laranja a partir de diferentes materiais de parede.

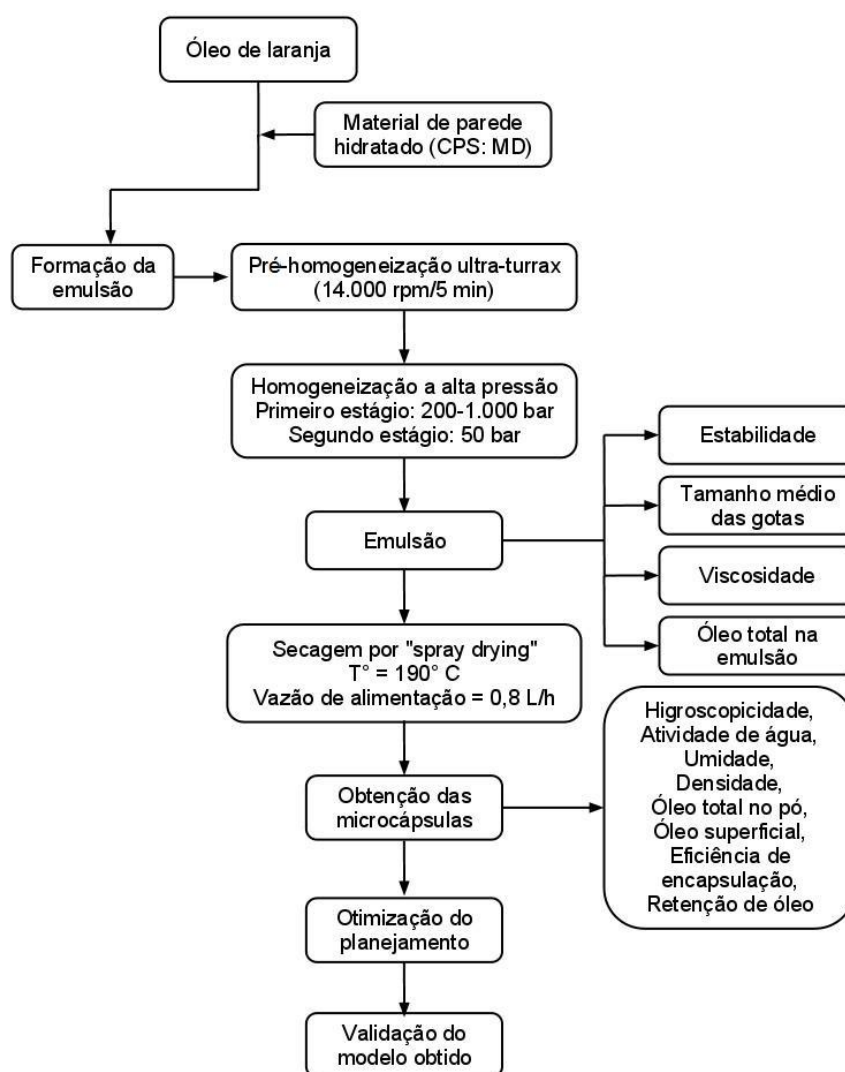


Figura 4.4 Diagrama de fluxo das etapas efetuadas para a microencapsulação do óleo de laranja a partir de diferentes materiais de parede

4.2.10. Caracterização das partículas

O produto final obtido foi caracterizado quanto à higroscopicidade, atividade de água, umidade, densidade aparente, quantidade de óleo total no pó, óleo superficial, eficiência de encapsulação, retenção de óleo, e distribuição do tamanho de partículas.

4.2.10.1. Higroscopicidade

A determinação da higroscopicidade foi feita segundo a metodologia descrita por Cai & Corke (2000) com algumas modificações. Cerca de 1g de micropartículas foram dispostas em um recipiente hermético contendo uma solução salina saturada de NaCl (75,29% UR) a 25°C. As amostras foram pesadas cada 24 horas e após atingirem o equilíbrio a higroscopicidade foi expressa como a quantidade de umidade absorvida por 100 g de sólidos secos (g/100g).

4.2.10.2. Atividade de água

A determinação da atividade de água foi realizada em um aparelho determinador de atividade de água Aqualab, Series 3 TE (Decagon, Devices Inc., Pulman, USA), em triplicata, por leitura direta da amostra a 25°C.

4.2.10.3. Umidade

A umidade das microcápsulas foi determinada gravimetricamente, por secagem das amostras em estufa com circulação forçada a 105°C por 3 horas. A análise foi feita em triplicata usando 2 g de amostra por replicata (ADAMIEC & KALEMBA, 2006).

4.2.10.4. Densidade aparente

A densidade aparente (g/cm^3) dos pós microencapsulados, foi determinada segundo o método descrito por Kim & Morr, (1996). Esta medida foi realizada pelo volume ocupado por 2 g de pó em uma proveta graduada de 10 ml; as provetas foram batidas na bancada durante 3 min em uma taxa de 120 batidas.min⁻¹.

4.2.10.5 Óleo total na emulsão e no pó

O teor de óleo total volátil retido nas emulsões líquidas e nos pós microencapsulados por *spray-dryer* foi determinado em triplicata por hidrodestilação em um aparelho *clevenger*, segundo a metodologia descrita por Bhandari et al. (1992), com

algumas modificações. 5 g de emulsão líquida ou pó encapsulado foram dissolvidos em 150 mL de água destilada em um balão volumétrico de fundo redondo de 500 mL e foi adicionada 1 gota de antiespumante formulado a base de silicone e sílica com glicóis (SQ4330 – SILAEX, Brasil). Sobre o topo do balão foi colocado o *clevenger* e sobre o *clevenger* foi colocado um condensador com água circulando à temperatura de 5°C. A destilação foi realizada por 1 hora, sendo o volume de óleo destilado lido diretamente no *clevenger* e multiplicado pela densidade do óleo essencial de laranja (0,843 g/mL) para calcular a massa do óleo recuperado. A retenção de óleo volátil na emulsão (Equação 4.4) e nos pós produzidos por *spray-dryer* (Equação 4.5) foi calculada como segue:

$$\text{Retenção de óleo total na emulsão (\%)} = \frac{\text{Teor de óleo destilado}}{\text{Teor de óleo inicial}} \times 100 \quad (4.4)$$

$$\text{Retenção de óleo total no pó (\%)} = \frac{\text{Teor de óleo destilado}}{\text{Teor de óleo na emulsão}} \times 100 \quad (4.5)$$

4.2.10.6. Quantidade de óleo superficial e eficiência de microencapsulação

O óleo presente sobre a superfície dos pós foi determinado através do método descrito por Bhandari, D'Arcy & Bich (1998), com algumas modificações. Vinte mililitros de hexano foram adicionados a 5 g de pó em um frasco com tampa, sendo a mistura agitada manualmente por dez minutos à temperatura ambiente. A mistura solvente-pó foi filtrada através de um filtro de papel *Whatman* número 1 e o resíduo do pó coletado no filtro foi lavado novamente com dez mililitros de hexano. Em seguida, foi realizada a evaporação do solvente em uma estufa a vácuo, a 40°C por 5 minutos. A quantidade de óleo não encapsulada foi determinada pela massa do óleo, depois da evaporação do hexano e a eficiência de microencapsulação foi calculada a partir da Equação (4.6) como segue (BARANAUSKIENE et al., 2007):

$$\text{Eficiência de encapsulação (\%)} = \frac{\text{Teor de óleo total no pó} - \text{Teor de óleo superficial}}{\text{Teor de óleo inicial}} \times 100 \quad (4.6)$$

4.2.10.7. Retenção de óleo

A retenção de óleo foi calculada usando a Equação (4.7) (HUYNH et al., 2008)

$$\text{Retenção de óleo} = \frac{\text{Teor de óleo total no pó}}{\text{Teor de óleo inicial}} \times 100 \quad (4.7)$$

4.2.10.8. Distribuição do tamanho de partículas

A distribuição do tamanho das gotas da emulsão quando empregados diferentes materiais de parede e o tamanho partículas de óleo de laranja microencapsulado foi determinada por um analisador de tamanho de partículas por difração a laser no equipamento *Laser Scattering Spectrometer Mastersizer* (modelo S-MAM 5005 - Malvern Instruments Ltda., Worcestershire, Reino Unido), disponível no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP). O diâmetro médio foi determinado baseando-se no diâmetro médio de uma esfera de mesmo volume (diâmetro de De Brouckere $D_{4,3}$). Para essa análise, uma pequena quantidade do produto em pó foi dispersa em álcool etílico (99,5%) e analisada em quintuplicata para determinar a distribuição de tamanho de partículas. O diâmetro ($D_{4,3}$), foi calculado segundo a Equação 4.8.

$$D_{4,3} = \frac{\sum_i Z_i D_i^4}{\sum_i Z_i D_i^3} \quad (4.8)$$

Onde: Z_i , é o número de gotas com diâmetro D_i .

Para as emulsões obtidas foram avaliadas a estabilidade, a viscosidade e o tamanho das gotas das emulsões. Já as microcápsulas foram caracterizadas quanto à sua higroscopicidade, atividade de água, umidade, densidade aparente, óleo total no pó, óleo superficial, eficiência de encapsulação, retenção de óleo, microestrutura, cor e estabilidade.

4.2.10.9. Cor

A cor das amostras obtidas foi avaliada em espectrofotômetro de bancada ScanVis, marca Hunter Lab (Riston, Virginia, EUA), calibrado previamente, utilizando-se como sistema de referência o módulo de Reflectância Especular Excluída (RSEX) e operando com iluminante D65 e ângulo de observação de 10° , através do sistema de leitura de três parâmetros, CIELab*, proposto pela Comissão Internationale de l'Eclairage (CIE) em 1971. As medições de coloração foram expressas em termos da luminosidade L^* ($L^* = 0$ preto e $L^* = 100$ branco) e da cromaticidade definida por a^* ($+a^*$ = vermelho e $-a^*$ = verde)

e b^* ($+b^*$ = amarelo e $-b^*$ = azul). A partir destes parâmetros, foram calculadas as coordenadas cilíndricas C^* e H^o , onde C^* define o croma e H^o o ângulo de tom (Equações 4.9 e 4.10).

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (4.9)$$

$$H^* = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (4.10)$$

A mudança na cor dos pós Δb^* foi calculada segundo Charve & Reineccius (2009). As medidas foram feitas, semanalmente, durante 35 dias de armazenamento das amostras a 40°C e foi calculado o grau de escurecimento dos pós produzidos a partir de diferentes materiais de parede, através da Equação 4.11.

$$\Delta b^* = b^*_{dia35} - b^*_{dia0} \quad (4.11)$$

4.2.10.10. Morfologia

As análises de morfologia das amostras foram realizadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com Detector de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), executada no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP); de acordo com os procedimentos descritos por Rosenberg & 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 de dupla face convencional. Já que as amostras analisadas não eram metálicas, foi necessário realizar metalização (*sputtering*), cobrindo-as com uma fina camada de liga metálica de ouro/paládio para evitar o efeito de agitação (*charging up*) durante a observação no microscópio eletrônico. A metalização foi feita em um metalizador Polaron SC7620 Sputter Coater (Ringmer, U.K.) a uma taxa de recobrimento de 0,51 Å/s, por 180 segundos, com corrente de 3-5 mA, 1 Volt e 2×10^{-2} Pa. Após a metalização, as amostras foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura LEO 440i (LEICA Electron Microscopy Ltda.,

Cambridge, U.K.), operando com 10 kV. A aquisição das imagens foi realizada pelo LEO software, versão 3.01.

4.2.11. Avaliação da estabilidade

A avaliação de estabilidade das amostras foi feita com relação à retenção de limoneno durante o armazenamento e ao tempo de vida média das micropartículas.

4.2.11.1. Retenção do limoneno durante o armazenamento e tempo de vida média

Para a análise da estabilidade do *flavor* durante o armazenamento, cerca de 3g de amostra, foram colocados em um recipiente hermético contendo uma solução salina saturada de $MgCl_2$ (32% UR) e armazenadas durante 5 semanas, a 40°C.

A quantidade de aroma remanescente nos pós foi medida em diferentes tempos de armazenamento (item 4.2.1.2). Foram retiradas amostras dos pós armazenados nos dias 0, 7, 14, 21, 28 e 35 e o limoneno foi quantificado por Cromatografia Gaseosa com Detetor de Ionização de Chama (CG/DIC). A retenção de aroma foi expressa como uma porcentagem da sua quantidade inicial no pó no tempo zero.

A composição qualitativa foi determinada por comparação dos tempos de retenção dos picos com os do respectivo padrão do d-limoneno. A composição quantitativa foi determinada a partir das curvas padrão do d-limoneno. A concentração de limoneno (mg/g de pó ou sólidos) em cada pó, foi determinada por regressão linear ($R^2 > 0,99$) das curvas dos padrões, com 6 pontos de calibração.

As amostras foram analisadas em duplicata e as áreas dos picos foram obtidas como a média de cada extração (a área de cada replicata foi integrada manualmente em duplicata).

Um gráfico *semilog* da concentração de limoneno vs. o tempo de armazenamento, foi feito para obter a taxa constante de liberação (k) como a inclinação do gráfico (KRISHNAN; BHOSALE & SINGHAL, 2005). A taxa constante (k) e o tempo de vida média ($t_{1/2}$) para a retenção das microcápsulas foi calculado conforme o modelo de cinética de primeira ordem, de acordo com as Equações 4.12 e 4.13:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0} \times 100\right) = kt \quad (4.12)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (4.13)$$

Onde: C = concentração de limoneno no tempo t (mg/g m.s. de pó).

C_0 = concentração de limoneno no tempo zero de armazenamento (mg/g m.s. de pó).

t = tempo de vida média em semanas.

4.2.11.2 Estabilidade oxidativa

Para avaliar a estabilidade oxidativa durante o armazenamento, as microcápsulas foram armazenadas a 40°C e UR de 32%. As partículas foram avaliadas em relação à oxidação do d-limoneno, através da formação de epóxido-1,2-limoneno e de carvona ao longo de 5 semanas (item 4.2.1.2); o óleo de laranja puro foi utilizado como controle e armazenado da mesma forma.

As quantidades de carvona e epóxido-1,2-limoneno, produtos típicos da oxidação do limoneno (FINNEY; BUFFO & REINECCIUS, 2002), produzidos pela autooxidação do limoneno, durante o armazenamento a 40°C, foram utilizadas como um indicador da estabilidade química do óleo de laranja nas microcápsulas (KIM & MORR, 1996).

4.2.12. Análise estatística

A otimização do processo de microencapsulação do óleo de laranja, por secagem por *spray*, foi feita através da Metodologia de Superfície de Resposta. A análise de variância (ANOVA), o teste de falta de ajuste (teste F), a determinação dos coeficientes de regressão, o valor p ao nível de significância de 10% e a obtenção das superfícies de resposta foram realizadas com o auxílio do Software Statistica 7.0 (StatSoft, Tulsa, EUA).

Os valores dos efeitos estimados indicam quanto cada fator influencia na resposta estudada. Quanto maior o seu valor, maior é a sua influência, e um efeito positivo indica que, ao passar de um valor mínimo a um valor máximo da variável, a resposta aumenta. Já um efeito negativo indica o contrário, ou seja, ao passar de um valor mínimo para um valor máximo, a resposta diminui.

Para a análise estatística, foram calculadas as estimativas dos efeitos sobre as respostas avaliadas, o erro padrão, o coeficiente t e a significância estatística (p -valor). Neste estudo, foi escolhido como intervalo de confiança o valor de 90%. Sendo assim, pode-se afirmar que para valores de p inferiores a 10%, a variável é considerada estatisticamente significativa. Caso contrário, é considerada não significativa.

Após a eliminação dos fatores não significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste a um nível de confiança de 90%, através de Análises de Variância (ANOVA), utilizando o teste F para o planejamento estudado.

Para que a regressão seja considerada estatisticamente significativa (ou seja, para que o modelo seja considerado preditivo), o $F_{\text{calculado}}$ deve ser maior que o F_{tabelado} , indicando que a variação é explicada pela regressão e não pelos resíduos. O $F_{\text{calculado}}$ da falta de ajuste em relação ao erro puro, pelo contrário, deve apresentar valor inferior ao F_{tabelado} , pois um alto $F_{\text{calculado}}$ indica que há uma grande falta de ajuste dos dados obtidos. Entretanto, pode ocorrer o contrário quando há uma boa repetibilidade dos pontos centrais, ou seja, quando o erro puro é muito inferior à falta de ajuste.

Para a análise de diferença de médias, todos os experimentos foram realizados pelo menos em triplicata e os resultados foram submetidos a um Teste de Tukey, utilizando-se o Software Statistica 7.0 (StatSoft, Tulsa, EUA), para um nível de confiança de 95% ($p \leq 0,05$).

5. Resultados e Discussão

5.1 Caracterização da Matéria-Prima

A caracterização do óleo de laranja foi feita através da determinação da composição de voláteis do óleo.

5.1.1 Análise de voláteis

A composição do óleo de laranja puro em termos de compostos voláteis foi feita segundo a metodologia descrita na seção 4.2.1. Os tipos de compostos voláteis, assim como o tempo de retenção, a área correspondente a cada pico, a qualidade e outros estudos da literatura que identificaram os mesmos compostos estão apresentados na Tabela 5.1.

Foram encontrados 11 compostos voláteis, sendo que o composto que mais se destacou foi o limoneno, com cerca de 90%.

Tabela 5.1. Composição química dos voláteis identificados em óleo essencial de laranja (*Citrus sinensis*) obtida por CG-EM.

# Pico ¹	T _r ² (min)	Nome do composto ³	% Área ⁴	Qualidade ⁵	*Referências
1	3,26	Pineno	1,195	97	1,2,3,4
2	5	Sabineno	0,582	96	1,2,3,4
3	5,634	Careno	0,200	95	2,3,4
4	6,184	Mirceno	5,123	97	1,2,3,4
5	7,491	Limoneno	90,687	98	1,2,3,4
6	9,667	Terpinoleno	0,166	91	1,2,3,4
7	9,893	Terpineno	0,344	80	1,2
8	10,11	Octanal	0,918	87	1,2,3,4
9	15,64	ND ⁶	0,109	-	-
10	20,25	Linalol	0,585	91	1,2,3,4
11	20,54	Octanol	0,091	90	1,2,3,4

1. Número do pico pela ordem de eluição da coluna.

2. Tr: Tempo de retenção do composto na coluna em minutos.

3. Nome mais comum do composto identificado.

4. Porcentagem por área normalizada.

5. Qualidade é o índice de pesquisa na base de dados que reflete a similaridade do espectro de massas obtido com os registrados nas bibliotecas utilizadas.

6. ND: Não determinado (qualidade inferior a 70%).

*Referências bibliográficas listadas: 1- NJOROGÉ et al., 2005b; 2- VERZERA et al., 2004; 3- MINH TU et al., 2002; 4- MITIKU et al., 2000.

5.2. Seleção da velocidade de homogeneização com o homogeneizador tipo rotor-estator.

Neste estudo utilizou-se óleo de laranja como material de recheio e como material de parede foi empregada uma mistura de concentrado protéico de soro de leite e maltodextrina em uma proporção 1:3. Todas as suspensões obtidas para formar a pré-emulsão continham 30% de sólidos totais e uma proporção 1:4 material de recheio:agente carreador (CHARVE & REINECCIUS, 2009). A mistura foi homogeneizada em um homogeneizador do tipo rotor-estator por um tempo de 5 min e foram testadas três velocidades diferentes (6.000, 10.000 e 14.000 rpm).

O resultado do teste para a otimização da velocidade de agitação está apresentado na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. *Teste da influência da velocidade de agitação sobre o diâmetro médio das partículas.*

Velocidade de agitação (rpm) por 5 minutos	Diâmetro médio ($d_{3,2}$) (μm)
6000	4,25 $\pm$ 1,08 ^a
10000	2,32 $\pm$ 0,52 ^b
14000	2,02 $\pm$ 0,40 ^c

Observa-se que quanto maior a velocidade de agitação, menor foi o tamanho das gotículas obtidas. Assim, a velocidade de agitação escolhida para a formação de todas as pré-emulsões foi 14.000 rpm, orientando os testes futuros para a otimização da temperatura de secagem e vazão de alimentação.

5.3. Avaliação da temperatura do ar de secagem e da vazão de alimentação no secador.

Esta parte do trabalho se concentrou em encontrar uma temperatura do ar de secagem e uma vazão de alimentação, que maximizassem a quantidade de óleo obtido nas micropartículas durante o processo de secagem por *spray*. Foi utilizado como material de núcleo o óleo de laranja e como material de parede foi empregada uma mistura de concentrado protéico de soro de leite e maltodextrina em uma proporção 1:3. A solução foi preparada a partir de uma mistura de 30% de sólidos totais e uma proporção 1:4 material de

recheio: agente carreador. As emulsões foram homogeneizadas por um homogeneizador do tipo rotor-estator, à velocidade de 14000 rpm durante 5 min, que foi a velocidade escolhida para preparar as pré-emulsões (item 5.2). Os resultados estão apresentados na Tabela 5.3, juntamente com as temperaturas e as vazões de alimentação empregadas no processo de secagem.

Tabela 5.3. Testes realizados para avaliar a influência da temperatura de secagem e a vazão de alimentação sobre a retenção de óleo.

Temperatura de secagem (°C)	Vazão de alimentação (L/h)	Umidade (% b.u)	Óleo total no pó (g/100g)
170	0,4	2,15±0,08 ^a	13,83±0,04 ^a
170	0,8	3,21±0,02 ^b	13,67±1,73 ^a
180	0,8	3,09±0,12 ^{cb}	14,72±0,41 ^b
190	0,8	2,99±0,04 ^{db}	15,09±0,01 ^c
190	0,9	3,55±0,20 ^e	13,73±0,29 ^a

Letras diferentes indicam diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$).

O conteúdo de umidade dos pós variou de 2,15 a 3,55%, sendo influenciado pela temperatura do ar de entrada e pela vazão da alimentação. Altas temperaturas do ar de entrada e baixas vazões de alimentação, resultaram em partículas mais secas. Em baixas vazões de alimentação há um tempo de contato maior entre a alimentação e o ar de secagem e em altas temperaturas do ar de entrada há um maior gradiente de temperatura entre o líquido atomizado e o ar de secagem, aumentando a taxa de condução para a evaporação da água, favorecendo a produção de pós com baixos teores de umidade (TONON, BRABET & HUBINGER, 2008).

Foi observado que quando comparadas diferentes temperaturas do ar de secagem (170, 180 e 190°C) com a mesma vazão de alimentação, o teor de óleo no pó aumentou com o aumento da temperatura de secagem. Temperaturas de entrada do ar suficientemente altas (160-220 °C) permitem a formação rápida de uma membrana semipermeável na superfície da partícula, resultando em uma retenção ótima de *flavors* (JAFARI et al., 2008a).

Observou-se que maiores temperaturas e menores vazões de alimentação propiciaram maiores valores de retenção de óleo, dessa forma, a temperatura empregada

para os experimentos seguintes foi otimizada em 190°C e a vazão de alimentação em 0,8 L/h (15,09% de retenção de óleo). A vazão de alimentação de 0,4 L/h, embora tenha apresentado retenção de óleo aceitável, foi desconsiderada, já que baixas vazões podem resultar em maiores perdas de compostos voláteis devido ao maior tempo de contato das gotas com o ar de secagem e neste caso, como se trabalhou com concentrado protéico de soro de leite, também poderia ocorrer mudança na cor das partículas.

Rodrigues (2004) estudou a produção de microcápsulas de extrato de café crioconcentrado por secagem por *spray*, usando maltodextrina como material de parede. Este autor otimizou o processo quanto à retenção de *flavors* em temperaturas de 180°C, com 20% de material de recheio em relação à concentração de sólidos.

Aburto, Tavares & Martucci (1998), encapsulando óleo de laranja em diferentes temperaturas e com matrizes constituídas por misturas de maltodextrina, goma arábica e amido modificado, reportaram que os maiores valores de óleo encapsulado (93,2%) foram encontrados em matrizes constituídas por uma mistura de maltodextrina: amido modificado em uma proporção de 4:1, quando utilizadas temperaturas de secagem de 200°C.

A retenção do *flavor* é influenciada pelas temperaturas do ar na entrada e na saída do secador. Em geral, uma temperatura de entrada do ar suficientemente alta deve ser utilizada para permitir a rápida formação de uma membrana semipermeável sobre a superfície das gotas, mas não deve ser tal que cause danos térmicos no produto seco ou inchamento das gotas. O inchamento tem lugar quando é formado vapor no interior das gotas secas fazendo-as expandir, resultando na formação de paredes finas e partículas ocas que não retêm os compostos do *flavor* (FINNEY, BUFFO & REINECCIUS, 2002). Outras variáveis de controle, como a concentração inicial de solutos, a solubilidade dos materiais e o calor latente de cristalização dos sólidos, têm um papel importante tanto na determinação da taxa de evaporação do solvente, quanto no tamanho e forma das partículas secas (LIN & GENTRY, 2003).

5.4. Planejamento experimental

Através de um planejamento experimental, foram avaliadas as variáveis de concentração de sólidos (10-30 %), concentração de óleo em relação aos sólidos (10-30 %)

e pressão de homogeneização (0-1000 bar), usando como material de parede uma mistura de concentrado protéico de soro de leite:maltodextrina em uma proporção 1:3. As pré-emulsões foram preparadas por um homogeneizador do tipo rotor-estator, empregando-se uma velocidade de agitação de 14.000 rpm e posteriormente foram formadas as emulsões através de um homogeneizador a alta pressão. Já as micropartículas foram obtidas com uma temperatura do ar de secagem de 190°C e vazão de alimentação de 0,8 L/h que foram as condições escolhidas nos testes preliminares.

5.4.1 Emulsões

As emulsões produzidas através das combinações do planejamento experimental foram avaliadas quanto à estabilidade, o tamanho médio das gotas, o comportamento reológico e o teor de óleo total. Os resultados obtidos no planejamento experimental para as emulsões estão apresentados na Tabela 5.4, juntamente com as temperaturas de saída do homogeneizador a alta pressão para cada ensaio.

Tabela 5.4. Valores da temperatura de saída da emulsão do homogeneizador, do diâmetro médio das gotas da emulsão, da viscosidade e do óleo total na emulsão para as gotículas produzidas através do planejamento experimental

Ensaio	Variáveis independentes			T° saída do homogeneizador (°C)	Diâmetro das gotas da emulsão (µm)	Lei da Potência				Newtoniano			Óleo total na emulsão (%)
	Sólidos totais (%)	Óleo (%)	Pressão de homogeneização (bar)			<i>k</i> (Pa.s ⁿ)	<i>n</i>	R ²	Erro (%)	μ (Pa.s)	R ²	Erro (%)	
1	14(-1)	14(-1)	200(-1)	26,2	0,81±0,17	0,0028	0,9625	0,9999	0,04	0,0022	0,9999	0	91,4±2,69
2	26(+1)	14(-1)	200(-1)	28,4	0,98±0,33	0,0077	0,9550	1,0000	0,04	0,0059	0,9998	0	85,57±1,98
3	14(-1)	26(+1)	200(-1)	30,2	0,71±0,34	0,0024	0,9599	1,0000	0,02	0,0019	0,9998	0,01	82,83±2,91
4	26(+1)	26(+1)	200(-1)	30,7	0,67±0,22	0,0073	0,9586	1,0000	0,01	0,0057	0,9998	0,01	84,37±2,71
5	14(-1)	14(-1)	800(+1)	42,1	1,09±0,32	0,0029	0,9576	0,9998	0,01	0,0022	0,9998	0	90,3±0,49
6	26(+1)	14(-1)	800(+1)	41,5	1,11±0,34	0,0077	0,9599	1,0000	0,04	0,006	0,9998	0	80,15±2,81
7	14(-1)	26(+1)	800(+1)	42,3	1,58±0,55	0,0019	0,9808	0,9997	0,02	0,0017	0,9999	0	82,4±4,47
8	26(+1)	26(+1)	800(+1)	41,4	1,50±0,60	0,0067	0,9513	1,0000	0,03	0,0050	0,9998	0,01	72,2±0,09
9	10(-1,68)	20(0)	500(0)	34,2	1,06±0,49	0,0024	0,9365	0,9997	0,04	0,0016	0,9997	0	85,05±2,44
10	30(+1,68)	20(0)	500(0)	36,1	1,04±0,38	0,0092	0,9676	1,0000	0,02	0,0085	0,9999	0,01	83,89±0,42
11	20(0)	10(-1,68)	500(0)	35,9	0,52±0,20	0,0041	0,9614	1,0000	0	0,0033	0,9999	0	87,5±7,80
12	20(0)	30(+1,68)	500(0)	35,1	1,27±0,53	0,0034	0,9796	1,0000	0,02	0,0030	0,9999	0,01	73,39±0,75
13	20(0)	20(0)	0(-1,68)	24,6	1,48±0,75	0,0039	0,9716	0,9999	0,02	0,0033	0,9999	0,01	82,94±0,86
14	20(0)	20(0)	1000(+1,68)	44,4	1,71±0,90	0,0045	0,9497	0,9999	0,04	0,0034	0,9999	0	80,11±3,39
15	20(0)	20(0)	500(0)	34,4	0,89±0,38	0,0049	0,9374	0,9999	0,03	0,0034	0,9998	0,01	82,89±1,51
16	20(0)	20(0)	500(0)	36,5	0,69±0,21	0,0051	0,9321	0,9999	0,03	0,0035	0,9998	0	83,43±0,22
17	20(0)	20(0)	500(0)	35,2	0,94±0,43	0,0046	0,9508	1,0000	0,01	0,0034	0,9998	0,01	81,68±1,59

5.4.1.1. Estabilidade das emulsões

As emulsões preparadas foram analisadas um dia após a etapa de emulsificação. As emulsões deviam permanecer estáveis por um período de pelo menos 45 min, que foi o tempo máximo de duração do processo de secagem por atomização das emulsões. Todas as emulsões pré-homogeneizadas com o homogeneizador do tipo rotor-estator e posteriormente homogeneizadas pelo homogeneizador a alta pressão, permaneceram cineticamente estáveis durante o período de observação. A microscopia ótica das emulsões apresentada nas Figuras 5.1 e 5.2, confirma que as gotas de óleo na emulsão foram distribuídas e uniformemente suspensas na fase aquosa, sem floculação apreciável ou separação para a maioria dos casos, exceto para as emulsão homogeneizadas apenas pelo rotor-estator e algumas homogeneizadas a 800 e 1000 bar, que apresentaram sinais de coalescência.

Para a emulsão contendo 20% de sólidos totais, 20% de óleo em relação aos sólidos e pressão de homogeneização de 0 bar, ou seja, homogeneizada apenas pelo rotor-estator, foi observada formação de espuma durante a emulsificação, fato relacionado à presença de proteína na mistura do material de parede (concentrado protéico do soro de leite:maltodextrina em uma proporção 1:3). Quando esta emulsão foi deixada em repouso houve separação de espuma da amostra; e após 24 horas de observação foi verificada grande redução do volume de solução devido à eliminação do ar incorporado durante a homogeneização, no entanto, houve cremeação de óleo durante o período avaliado (2%). Em processos onde são empregados homogeneizadores convencionais do tipo rotor-estator, as forças de atrito são as principais forças envolvidas na formação de espuma das proteínas de soro de leite (BALS & KULOZIK, 2003).

Pode-se concluir então que o emprego de altas pressões de homogeneização permitiu obter emulsões cineticamente mais estáveis, pois altas pressões de homogeneização diminuem o tamanho das gotas, permitindo que elas sejam cobertas completamente pelo material de parede, prevenindo assim a coalescência.

5.4.1.2. *Diâmetro e distribuição do tamanho das gotas da emulsão*

O efeito do conteúdo de sólidos, do teor de óleo em relação aos sólidos e da pressão de homogeneização sobre o tamanho das gotas da emulsão, pode ser observado através das Figuras 5.1 e 5.2. Já nas Figuras 5.3, 5.4 e 5.5 estão ilustradas as distribuições do tamanho das gotas.

O tamanho das gotas da emulsão variou entre 0,52 e 1,71 μm (Tabela 5.4). O teor de sólidos totais não teve influência significativa nesta resposta. Já a pressão de homogeneização foi a variável que mais influência teve sobre o tamanho das gotas da emulsão, sendo que um aumento da pressão para 1000 bar levou ao aumento do tamanho das gotas da emulsão para 1,71 μm , diâmetro maior que o obtido com as emulsões homogeneizadas apenas pelo rotor-estator (1,48 μm). Este fenômeno em que o tamanho da partícula aumenta com o aumento da energia de emulsificação, é denominado como excesso de processamento e pode ser atribuído ao pobre desempenho dos emulsificantes para estabilizar as emulsões e ao aumento no movimento Browniano das gotas, resultando em maior probabilidade de colisão e coalescência (JAFARI, HE & BHANDARI, 2006). O aumento da pressão de homogeneização para 800 e 1000 bar, também aumentou a temperatura da emulsão durante a emulsificação, podendo ter desnaturado a proteína, ocasionando a perda das suas propriedades estabilizantes. Toda vez que a área superficial específica das gotas incrementa dramaticamente durante homogeneizações a altas pressões, a concentração do emulsificante presente deve ser suficiente para cobrir completamente a interface e protegê-la contra a recoalescência.

Em geral, todas as emulsões homogeneizadas a pressões entre 200 e 500 bar, apresentaram tamanho de partículas inferior a 1 μm ; tamanho que aumentou com o aumento do teor de óleo em relação aos sólidos e quando foram empregadas pressões de homogeneização maiores que 500 bar. Nas emulsões obtidas com 14% e 26% de sólidos totais, 26% de óleo/sólidos totais e homogeneizadas a 800 bar, foram observadas algumas gotas com grandes tamanhos, fato que pode ser explicado pelo aumento no teor de óleo, que diminui a concentração de emulsificante na emulsão para cobrir completamente as gotas, provocando o aumento na taxa de coalescência e consequentemente no tamanho das gotas (JAFARI, HE & BHANDARI, 2007).

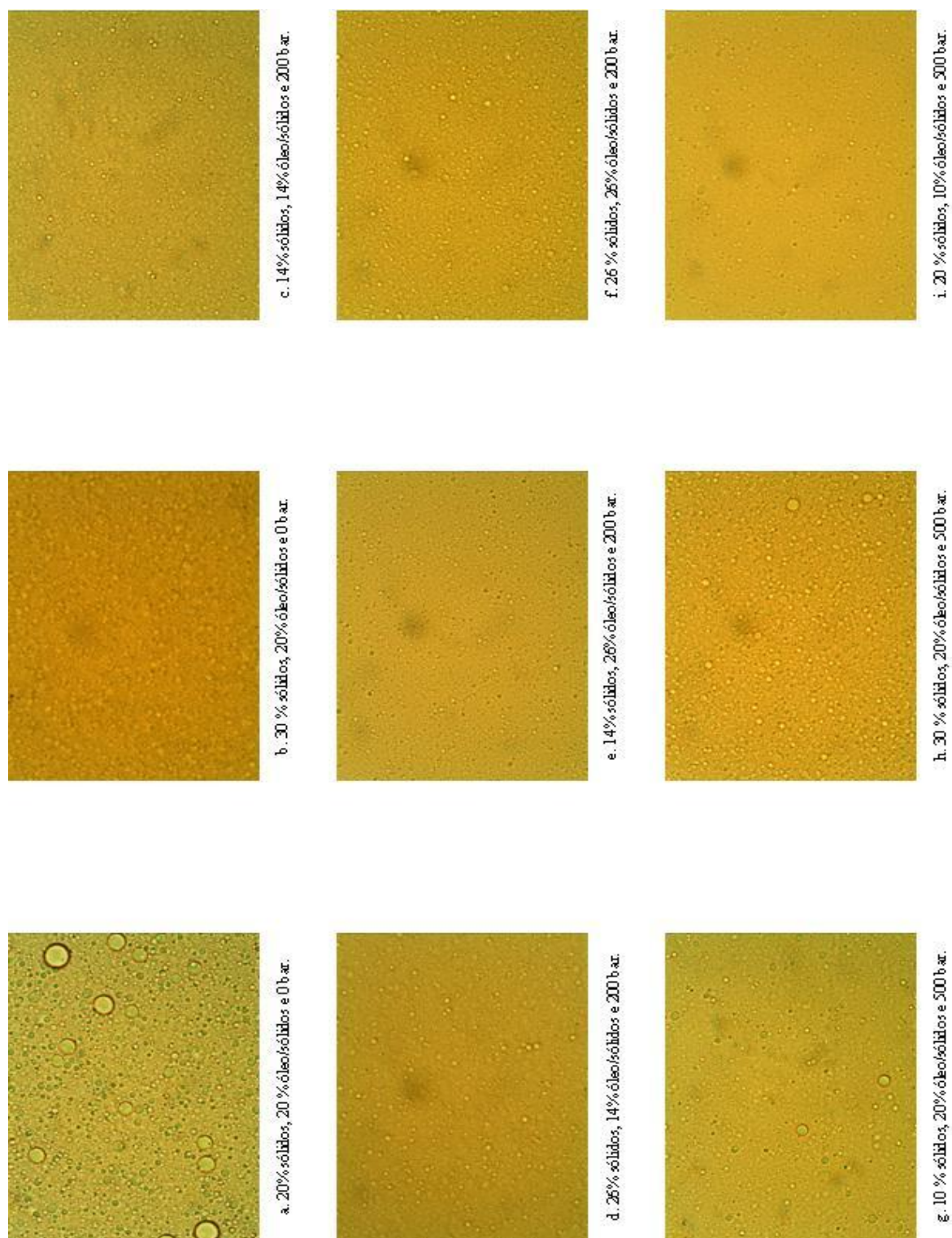


Figura 5.1. Microscopia ótica das emulsões produzidas nos diferentes ensaios do planejamento experimental

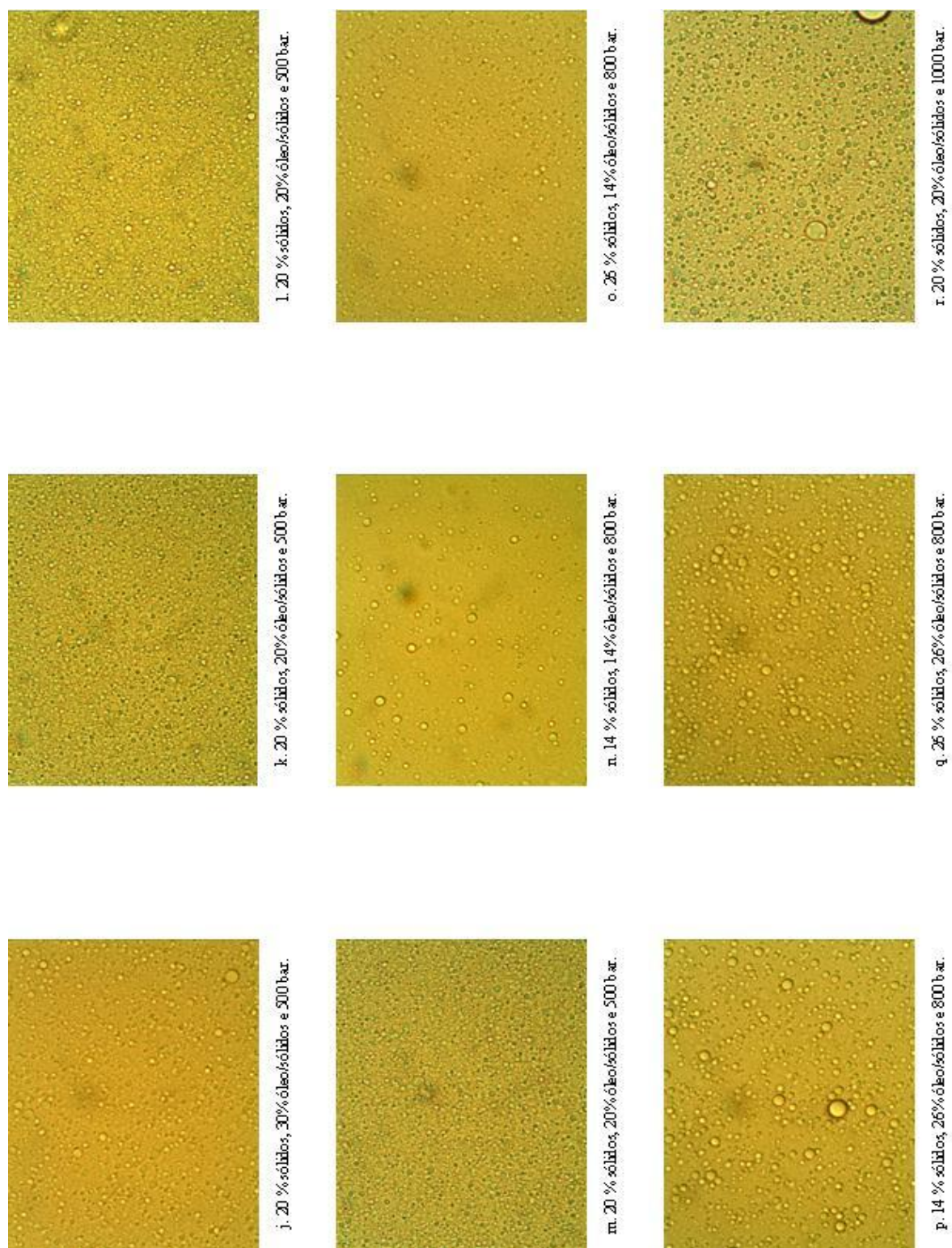


Figura 5.2. Microscopia ótica das emulsões produzidas nos diferentes ensaios do planejamento experimental

Floury et al. (2003), reportaram que o tamanho da gota de emulsões constituídas de metilcelulose, como emulsificante, diminuiu com o aumento no nível da pressão desde 20 até 350 MPa. No entanto, a degradação na estrutura do polímero, a pressões maiores que 150 MPa, resultou na perda das propriedades estabilizantes da metilcelulose, consequentemente, houve coalescência das pequenas gotas da emulsão após a saída da válvula de homogeneização.

Também foi observado o fenômeno de coalescência na emulsão preparada com 20% de sólidos totais, 20% de óleo/sólidos totais e homogeneizada apenas pelo ultraturrax, pois foram observadas algumas gotas com tamanho superior à média, indicando que esta emulsão foi mais instável do que as outras amostras; provavelmente porque baixas pressões de homogeneização são menos eficientes para produzir emulsões finas e estáveis, quando comparadas com a homogeneização a alta pressão. Finalmente, o menor tamanho de gotículas foi obtido em um teor de 20% de sólidos, 10% óleo em relação aos sólidos e uma pressão de homogeneização de 500 bar, indicando que em baixos teores de óleo a proteína teve a capacidade para interagir na interface óleo/água, cobrindo completamente as gotículas de óleo e prevenindo a coalescência das novas gotículas formadas durante a homogeneização a alta pressão.

As Figuras 5.3, 5.4 e 5.5 representam a distribuição do tamanho das gotas das emulsões preparadas de acordo com o planejamento experimental.

Através destas figuras foi observado que as emulsões produzidas com 14% Sólidos, 26% Óleo/Sólidos e 800 bar, apresentaram a maior dispersão do tamanho das gotas, concluindo assim que houve coalescência nestas emulsões, pois atingiram tamanhos entre 2,6 a 2,8 μm com frequências relativas de 3,4%. Esta observação, como anteriormente discutido, está relacionada aos altos teores de óleo, que diminuem a quantidade de agente carreador disponível para estabilizar as emulsões e com alta pressão de homogeneização que aumenta o movimento entre as gotículas.

Finalmente as partículas com baixos teores de óleo e altas concentrações de sólidos, apresentaram distribuições com menor dispersão e tamanhos médios das gotas em torno de 1 μm .

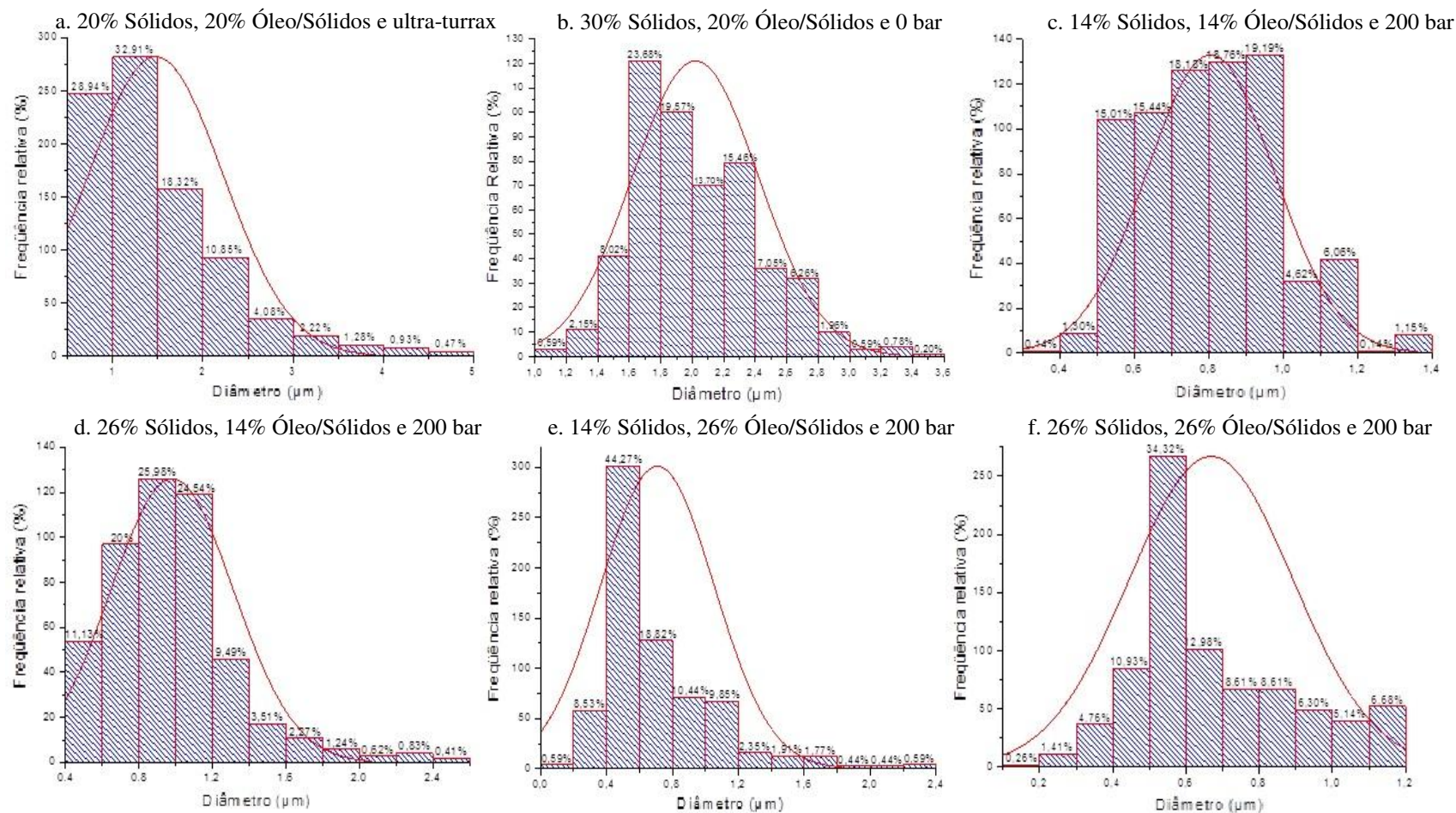


Figura 5.3. Distribuição das partículas das emulsões do planejamento experimental

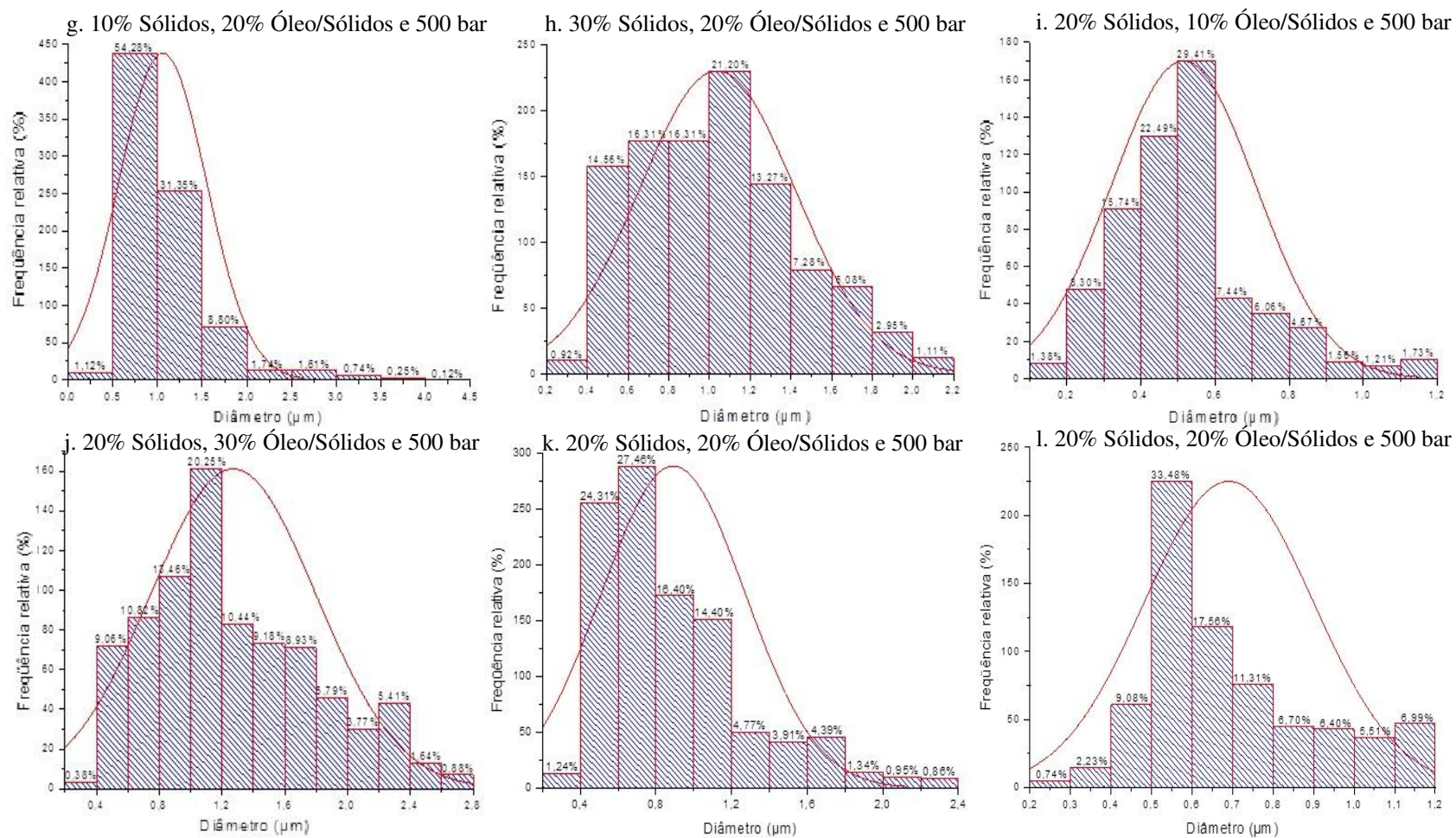


Figura 5.4. Distribuição das partículas das emulsões do planejamento experimental

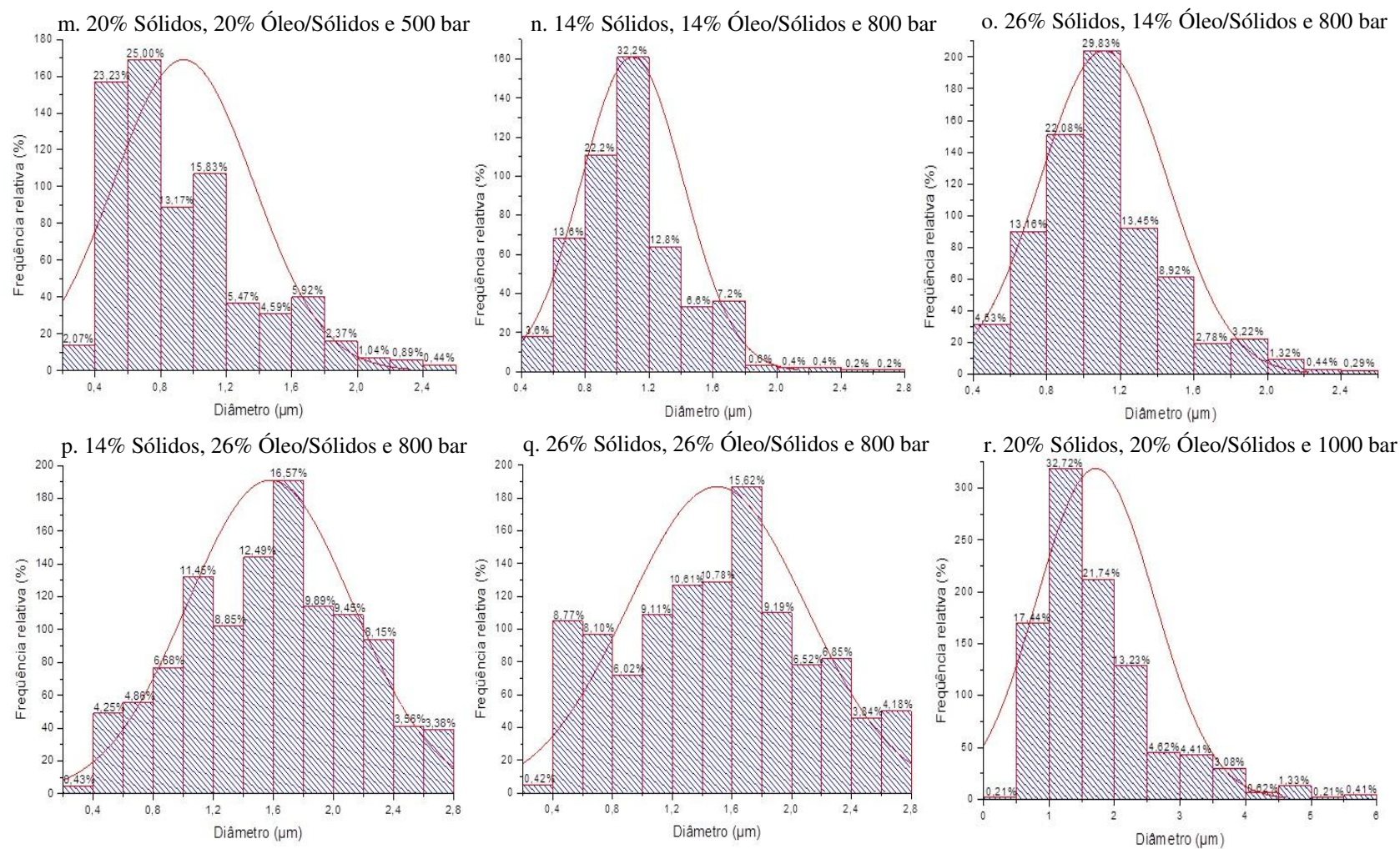


Figura 5.5. Distribuição das partículas das emulsões do planejamento experimental

Os resultados da análise estatística, aplicados aos dados experimentais do tamanho médio das gotas da emulsão obtidos na homogeneização do óleo de laranja, são apresentados na Tabela 5.5. Os efeitos dos fatores lineares, quadráticos e de interação, em negrito, são significativos a 90% de confiança ($p \leq 0,10$).

Tabela 5.5. Efeito estimado, erro, coeficiente *t* e grau de significância estatística (*p*), para cada fator no modelo codificado para o tamanho médio das gotas da emulsão.

Fatores	Efeito estimado	Erro padrão	t(7)	Significância estatística (<i>p</i>)
Média	0,8504	0,1236	6,8820	0,0002
Sólidos (L)	0,0052	0,1161	0,0445	0,9658
Sólidos (Q)	0,0826	0,1277	0,6468	0,5384
Óleo/Sólidos (L)	0,2542	0,1161	2,1903	0,0646
Óleo/Sólidos (Q)	-0,0269	0,1277	-0,2104	0,8393
Pressão de homogeneização (L)	0,3678	0,1161	3,1695	0,0157
Pressão de homogeneização (Q)	0,4691	0,1277	3,6720	0,0079
Sólidos × Óleo/Sólidos	-0,0770	0,1516	-0,5080	0,6271
Sólidos × Pressão de homogeneização	-0,0498	0,1516	-0,3286	0,7521
Óleo/Sólidos-Pressão de homogeneização	0,3203	0,1516	2,1122	0,0726
R ²	0,8334			

Verificou-se que a pressão de homogeneização foi o fator que mais influenciou o tamanho das gotas da emulsão, seguida pela quantidade de óleo com relação aos sólidos. A pressão de homogeneização (L) e (Q) apresentaram um efeito positivo, ou seja, maiores pressões de homogeneização levaram ao aumento do tamanho das gotas da emulsão, o que pode estar relacionado com o fato de que acima de uma pressão ótima de homogeneização há um excesso de processamento da emulsão pelo aumento da energia, resultando na coalescência das gotas e, conseqüentemente, em diâmetros maiores. A variável óleo/sólidos (L) e a interação óleo/sólidos x pressão de homogeneização, também tiveram um efeito positivo no tamanho das gotas da emulsão, isto é, o aumento da concentração de óleo acarretou o aumento do tamanho das gotas.

Eliminando-se os fatores não significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste a um nível de confiança de 90%, através de uma Análise de Variância

(ANOVA) e utilizando-se o teste F na resposta estudada. A Tabela 5.6, apresenta os valores calculados e tabelados de F .

Tabela 5.6. *Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para o tamanho médio das gotas da emulsão.*

Fonte	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}^*
Regressão	1,57	4	0,39	12,83	3,26
Resíduos:	0,37	12	0,03		
-Falta de ajuste	0,33	10	0,03	1,89	19,4
-Erro puro	0,04	2	0,02		
Total	1,93	16			

* Valores tabelados de F a $p \leq 0,10$.

O modelo codificado proposto para representar o tamanho médio das gotas da emulsão do processo de homogeneização de óleo de laranja, dentro dos limites das variáveis estudadas, e apenas com as variáveis estatisticamente significativas é descrito pela equação 5.1.

$$\text{Diâmetro da gota} = 0,88 + 0,13O + 0,18P + 0,23P^2 + 0,16OP \quad (5.1)$$

Onde O é a quantidade de óleo em relação aos sólidos totais (codificada) e P é a pressão de homogeneização (codificada).

O coeficiente de determinação (R^2) para o modelo ajustado foi 0,8105, indicando que o modelo obtido explicou 81,05% da variação dos dados observados.

O modelo apresentou regressão significativa ao nível de confiança de 90% ($F_{\text{calculado}}$ superior ao F_{tabelado}) e falta de ajuste não significativa no mesmo nível de confiança ($F_{\text{calculado}}$ inferior ao F_{tabelado}). Sendo assim o modelo ajustado para o tamanho da emulsão, no processo de homogeneização de óleo de laranja, por secagem por *spray* foi considerado preditivo.

A Figura 5.6 mostra a superfície de resposta gerada através do modelo proposto, considerando-se os pontos médios da concentração de sólidos totais (20%).

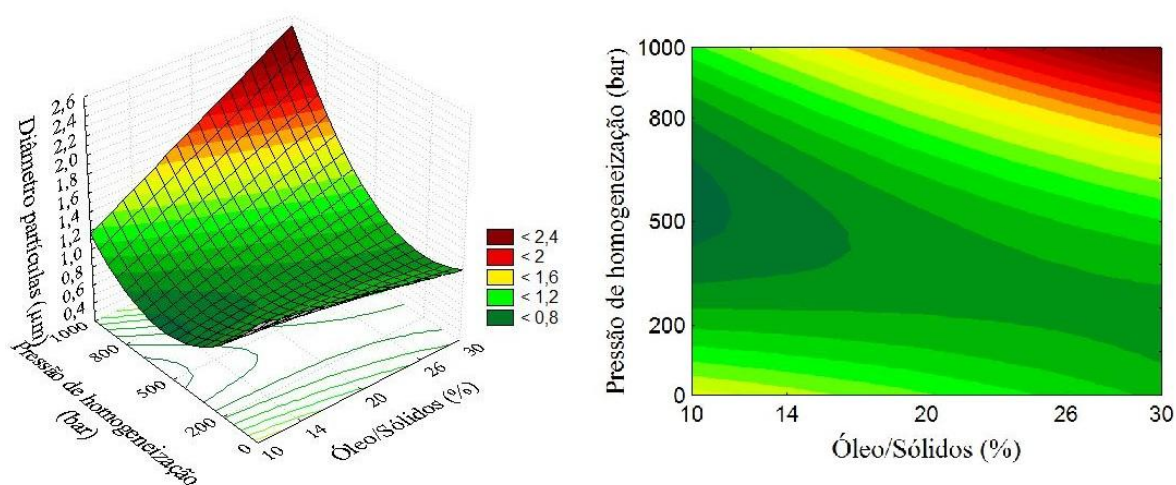


Figura 5.6. Superfície de resposta e curva de contorno para o tamanho médio das gotas da emulsão.

Emulsões com altos teores de óleo, apresentaram maiores tamanhos de gotículas, fato que pode ser explicado porque não houve suficiente concentração de emulsificante no sistema para cobrir completamente as gotas, o que provocou o aumento na taxa de coalescência e consequentemente no tamanho das gotas da emulsão (JAFARI, HE & BHANDARI, 2007). Resultados similares foram reportados por Drusch & Berg (2008). Estes autores estudando a encapsulação de partículas de óleo de peixe, observaram que emulsões com 30% de óleo apresentaram tamanhos menores ($0,84 \mu\text{m}$) do que emulsões com 50% de óleo ($1,29 \mu\text{m}$). As emulsões com 50% de óleo também apresentaram maior quantidade de óleo não encapsulado nestas amostras.

Jafari, He & Bhandari (2006) estudando a produção de nanoemulsões de d-limoneno, observaram que a concentração da quantidade da fase dispersa foi um fator crítico, onde a redução da concentração do d-limoneno de 25 para 20% em emulsões com concentrado protéico do soro de leite e microfluidizadas a 700 bar por 2 ciclos, resultou na diminuição do tamanho das emulsões de 7407 a 125 nm. Estes autores também observaram que quando foram empregadas pressões de homogeneização de 350 a 700 bar, teve-se uma diminuição no tamanho médio das gotas, no entanto, acima de 700 bar o tamanho das emulsões aumentou. Nessas condições, a distribuição do tamanho da gota da emulsão é resultado da competição entre dois processos opostos, a quebra das gotas e a coalescência

gota-gota. A nova interface é criada sempre que uma gota é formada com a quebra de uma gota original. Entre a sua formação e seu subsequente encontro com outras gotas, haverá adsorção do surfactante por esta interface. Se o tempo de colisão é menor do que o tempo de adsorção, a nova interface das gotas formadas não será completamente coberta com o surfactante levando à coalescência (JAFARI, HE & BHANDARI, 2006).

Kim, Morr & Schenz (1996), observaram uma tendência diferente à encontrada neste trabalho. Estes autores estudando a microencapsulação de óleo de laranja em diferentes materiais de parede, observaram que emulsões estabilizadas com isolado protéico do soro de leite, caseinato de sódio e concentrado protéico do soro de leite contendo 30% de óleo, apresentaram tamanho de gotas maiores do que aquelas com 10% de óleo. Embora tenham observado interação estatisticamente significativa ($\alpha = 0,05$) entre as variáveis tipo de material encapsulante e concentração de óleo, não foi observada interação significativa entre estas variáveis e a pressão de homogeneização, concluindo que o tamanho das gotas e a estabilidade física das emulsões dependeram significativamente do material de parede e do teor de óleo, mas não da pressão de homogeneização.

No processo de microencapsulação, um tamanho pequeno das gotas da emulsão proporciona vantagens em termos de estabilidade, retenção de óleo nos pós e diminuição do teor de óleo superficial (RISCH & REINECCIUS, 1988; SOOTTITANTAWAT et al. 2003; SOOTTITANTAWAT et al. 2005a). Em gotas pequenas a quantidade de compostos ativos adsorvidos na interface aumenta, evitando a migração do óleo para a superfície e limitando a iniciação e a propagação da oxidação das partículas.

5.4.1.3 Comportamento reológico

A Figura 5.7 apresenta as curvas de escoamento para as emulsões avaliadas (taxa de deformação x tensão). Já a Figura 5.8 mostra as curvas taxa de deformação x viscosidade aparente das diferentes emulsões avaliadas no planejamento experimental.

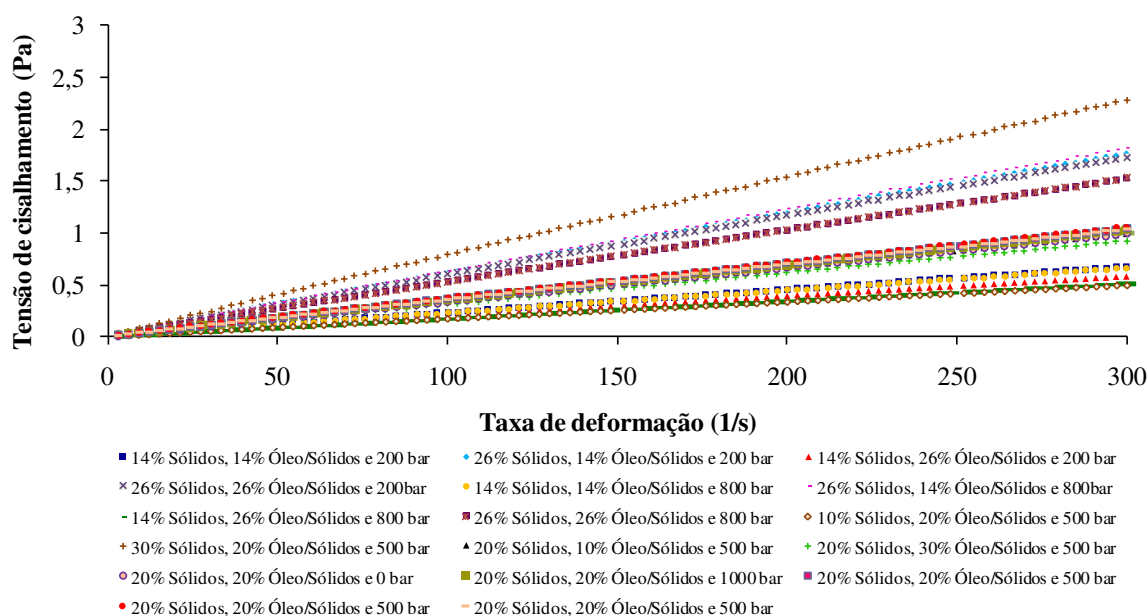


Figura 5.7. Curvas de escoamento para as emulsões produzidas no planejamento experimental.

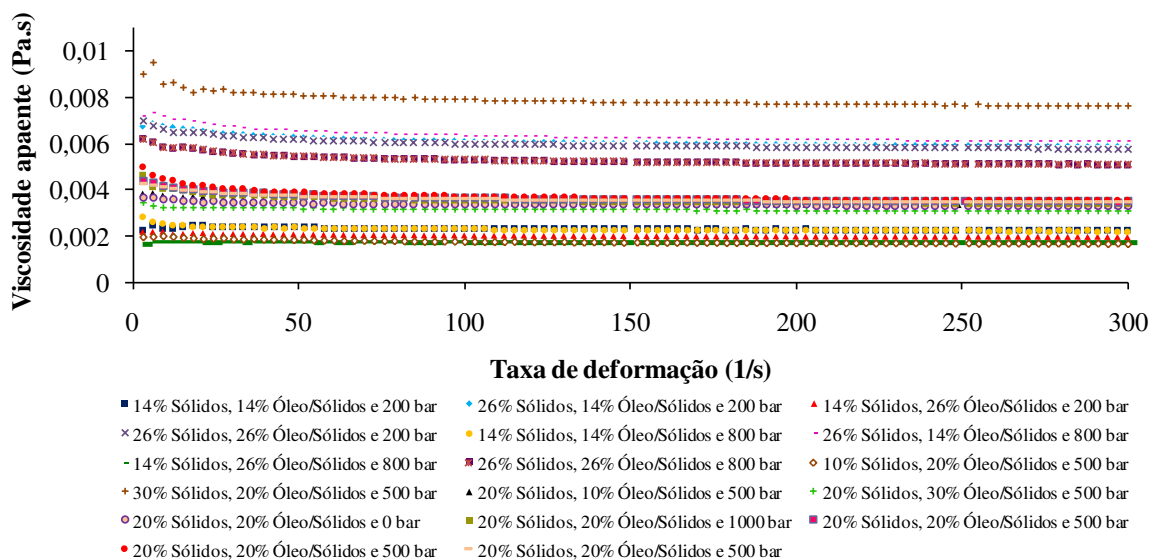


Figura 5.8. Curvas de viscosidade versus a taxa de deformação para as diferentes emulsões avaliadas.

Os dados experimentais das curvas obtidas foram ajustados pelo modelo Newtoniano e pela Lei da Potência. Os valores dos parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos, assim como os dados experimentais, além dos valores do desvio relativo médio (E) e dos valores do coeficiente de determinação (R^2) estão descritos na Tabela 5.4.

A dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento foi pequena para todas as emulsões. Conforme a Tabela 5.4, os dois modelos apresentaram bons ajustes aos dados experimentais, com valores de R^2 maiores que 0,9997 e erros relativos menores que 0,04%. Como os valores do índice de escoamento para o modelo da Lei da Potência foram muito próximos de 1, as amostras foram consideradas fluidos Newtonianos.

O aumento da concentração de sólidos totais de 10 para 30 % resultou em um aumento da viscosidade de 0,0016 para 0,0085 Pa.s, respectivamente. Altas viscosidades da emulsão inicial ajudam à retenção de voláteis devido à redução do movimento entre as gotas, facilitando a rápida formação da matriz e aumentando a estabilidade da emulsão contra a coalescência, limitando também a difusão do material do núcleo através do material de parede. Por outro lado, valores de viscosidade muito altos, podem causar diminuição da retenção de óleo nas partículas, pela lenta formação das gotas e o aumento do tempo de exposição durante a atomização (JAFARI et al., 2008a).

A viscosidade dos agentes microencapsulantes e das emulsões é muito importante, já que estes parâmetros afetam o tamanho das partículas microencapsuladas e as espessuras das suas paredes (RISCH & REINECCIUS, 1988).

Hogan et al. (2001) encapsulando óleo de soja em caseinato de sódio e carboidratos de diferentes DE, observaram que o aumento na concentração de sólidos totais (em proporções constantes de caseinato de sódio: maltodextrina DE28 e teor de óleo) resultou em um aumento da viscosidade aparente das emulsões, encontrando valores de 2,5; 5,3; 7,6 e 17,7 mPa.s para teores de sólidos de 10, 20, 30 e 40% respectivamente. Esses resultados são semelhantes aos encontrados neste trabalho onde se obtiveram viscosidades aparentes de 1,6; 3,4 e 8,5 mPa.s para teores de sólidos de 10, 20 e 30%, respectivamente (para um teor de óleo/sólidos de 20% e pressão de homogeneização de 500 bar). Estes autores também observaram uma diminuição na viscosidade e na eficiência de encapsulação com o aumento da proporção óleo/sólidos, o que foi associado a um menor teor de proteína.

Os resultados da análise estatística, aplicados aos dados experimentais de viscosidade obtidos na secagem de óleo de laranja, são apresentados na Tabela 5.7. Os valores dos efeitos lineares (*L*), quadráticos (*Q*) e das interações, assim como o erro, o coeficiente *t* e a significância estatística podem ser observados. Em negrito estão os fatores significativos a 90% de confiança ($p \leq 0,10$).

Tabela 5.7. *Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para a viscosidade.*

Fatores	Efeito estimado	Erro padrão	t(7)	Significância estatística (p)
Média	0,0034	0,0001	25,9056	<0,0001
Sólidos (L)	0,0038	0,0001	30,8003	<0,0001
Sólidos (Q)	0,0011	0,0001	8,1733	0,0001
Óleo/Sólidos (L)	-0,0004	0,0001	-2,9438	0,0216
Óleo/Sólidos (Q)	-0,0002	0,0001	-1,6237	0,1485
Pressão de homogeneização (L)	-0,0001	0,0001	-0,7426	0,4819
Pressão de homogeneização (Q)	-0,0001	0,0001	-0,5925	0,5722
Sólidos × Óleo/Sólidos	-0,0001	0,0002	-0,6143	0,5585
Sólidos × Pressão de homogeneização	-0,0001	0,0002	-0,6143	0,5585
Óleo/Sólidos-Pressão de homogeneização	-0,0003	0,0002	-1,5357	0,1685
R ²	0,9934			

De acordo com a Tabela 5.4, a viscosidade das emulsões variou de 0,0016 a 0,0085 Pa.s. Nota-se que o teor de sólidos foi a variável que apresentou maior influência na viscosidade das emulsões, seguida pelo teor de óleo em relação aos sólidos. Os fatores sólidos (L) e (Q) apresentaram um efeito positivo na viscosidade das emulsões, ou seja, o aumento no teor de sólidos aumentou a viscosidade das emulsões, enquanto as outras variáveis apresentaram um efeito negativo. Os fatores sólidos (L) e (Q), e óleo/sólidos (L) apresentaram um efeito significativo a $p \leq 0,10$. A interação óleo/sólidos (Q) apresentou um valor de *p* maior que 0,10 (0,1485) o que indica que ela foi estatisticamente significativa em um limite de confiança de 85,15%. Este limite pode ser considerado confiável e esta variável não foi descartada na análise estatística, sendo empregada para a predição do modelo.

Eliminando-se os fatores não significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste a um nível de confiança de 90%, através de uma Análise de Variância (ANOVA) e utilizando-se o teste F na variável estudada. A Tabela 5.8 apresenta os valores calculados e tabelados de F .

Tabela 5.8. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para a viscosidade.

Fonte	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Fcalculado	Ftabelado*
Regressão	$5,55 \cdot 10^{-5}$	4	$1,39 \cdot 10^{-5}$	285,05	3,26
Resíduos:	$5,84 \cdot 10^{-7}$	12	$4,87 \cdot 10^{-8}$		
-Falta de ajuste	$5,77 \cdot 10^{-7}$	10	$5,77 \cdot 10^{-8}$	17,32	19,4
-Erro puro	$6,67 \cdot 10^{-9}$	2	$3,33 \cdot 10^{-9}$		
Total	$5,61 \cdot 10^{-5}$	16			

*Valores tabelados de F a $p \leq 0,10$.

De acordo com a Análise de Variância mostrada na Tabela 5.8, o modelo apresentou regressão significativa ($F_{\text{calculado}}$ maior que F_{tabelado}) e falta de ajuste também significativa ($F_{\text{calculado}}$ menor que F_{tabelado}) ao nível de 90% de confiança. Sendo assim, o modelo ajustado para a viscosidade no processo de secagem de óleo de laranja por *spray* foi considerado preditivo.

O modelo codificado proposto para representar a viscosidade das emulsões de óleo de laranja, dentro dos limites das variáveis estudadas, é descrito pela Equação 5.2.

$$Vis\ cos\ idade = 3,39 \cdot 10^{-3} + 1,92 \cdot 10^{-3} S + 5,72 \cdot 10^{-4} S^2 - 1,83 \cdot 10^{-4} O - 9,93 \cdot 10^{-5} O^2 \quad (5.2)$$

Onde S é a quantidade de sólidos totais (codificada), e O é a quantidade de óleo em relação aos sólidos totais (codificada).

O coeficiente de determinação (R^2) para o modelo ajustado foi 0,9896, indicando que o modelo obtido explicou 98,96% da variação dos dados observados.

A Figura 5.9 mostra a superfície de resposta gerada através do modelo proposto, considerando-se o ponto médio da pressão de homogeneização (500 bar).

As maiores viscosidades foram observadas em um teor de sólidos totais de 26 a 30%. Todas as emulsões preparadas apresentaram baixa viscosidade, podendo ser usadas com níveis de sólidos maiores (35-40%), pois altos níveis de sólidos permitem uma rápida formação de membrana e, portanto, maior retenção de voláteis.

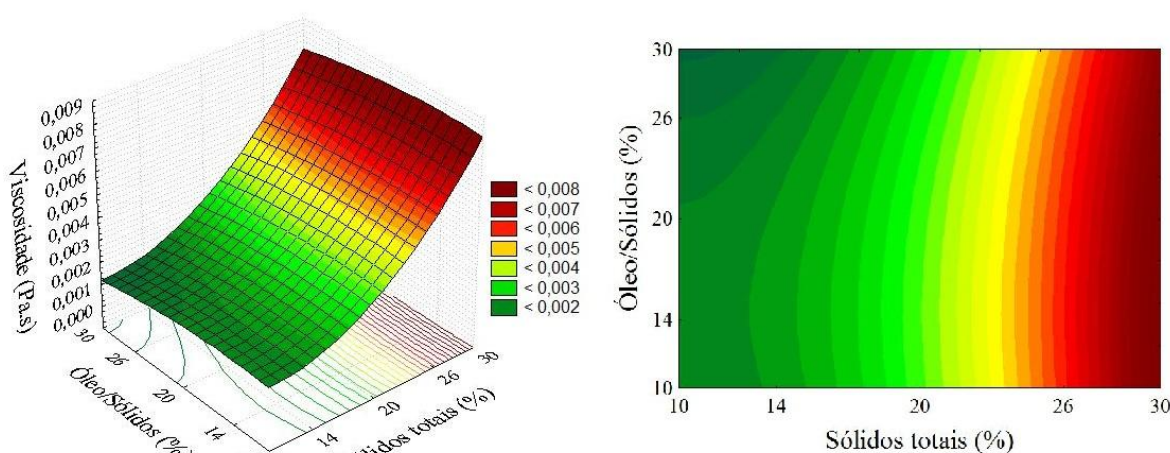


Figura 5.9. Superfície de resposta e curva de contorno para a resposta viscosidade.

O incremento da concentração de óleo na emulsão resultou na diminuição da viscosidade, o que pode ser atribuído à menor quantidade de material de parede disponível nas emulsões quando empregadas altas concentrações de óleo em relação aos sólidos.

Finalmente, não foi observado nenhum efeito da homogeneização a alta pressão sobre a viscosidade das emulsões, quando mantidas constantes a concentração de sólidos totais e o teor de óleo em relação aos sólidos totais. Também não houve relação entre a viscosidade e o tamanho médio das gotas da emulsão.

5.4.1.4. Óleo total na emulsão

Os resultados da análise estatística, aplicados aos dados experimentais de teor de óleo na emulsão, obtidos durante a homogeneização, são apresentados na Tabela 5.9. Os efeitos dos fatores lineares, quadráticos e da interação, em negrito, são significativos a 90% de confiança ($p \leq 0,10$).

Através da Tabela 5.9, verifica-se que os sólidos totais (L), a concentração de óleo em relação aos sólidos (L), a pressão de homogeneização (L) e a interação sólidos-pressão de homogeneização foram estatisticamente significativas ($p \leq 0,10$) e apresentaram efeito negativo sobre a retenção de óleo na emulsão, ou seja, um aumento nestas variáveis ocasionou uma diminuição na retenção de óleo.

Tabela 5.9. Efeito estimado, erro, coeficiente *t* e grau de significância estatística (*p*), para cada fator no modelo codificado para a retenção de óleo na emulsão.

Fatores	Efeito estimado	Erro padrão	t(7)	Significância estatística (<i>p</i>)
Média	82,5714	1,5706	52,5718	<0,0001
Sólidos (L)	-3,8921	1,4752	-2,6384	0,0335
Sólidos (Q)	1,9533	1,6236	1,2031	0,2681
Óleo/Sólidos (L)	-7,2284	1,4752	-4,9001	0,0018
Óleo/Sólidos (Q)	-0,8929	1,6236	-0,5500	0,5994
Pressão de homogeneização (L)	-3,4962	1,4752	-2,3700	0,0496
Pressão de homogeneização (Q)	-0,1275	1,6236	-0,0785	0,9396
Sólidos × Óleo/Sólidos	1,8300	1,9274	0,9495	0,3740
Sólidos × Pressão de homogeneização	-4,0138	1,9274	-2,0825	0,0758
Óleo/Sólidos-Pressão de homogeneização	-1,5202	1,9274	-0,7887	0,4562
R ²	0,8650			

Eliminando-se os fatores não significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste em relação a 90% de confiança ($p \leq 0,10$), através do teste F, na análise de variância (ANOVA). A Tabela 5.10 apresenta os valores calculados e tabelados de F.

Tabela 5.10. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para o óleo total na emulsão.

Fonte	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado*}
Regressão	304,07	4	76,02	11,23	3,26
Resíduos:	81,20	12	6,77		
Falta de ajuste	79,59	10	7,96	9,91	19,40
Erro puro	1,61	2	0,80		
Total	385,27	16			

*Valores tabelados de F a $p \leq 0,10$.

O modelo codificado proposto para representar a retenção de óleo na emulsão durante o processo de homogeneização a alta pressão, dentro dos limites estudados de sólidos totais, óleo em relação aos sólidos e pressão de homogeneização, está representado pela Equação 5.3:

$$\text{Retenção de óleo na emulsão} = 82,95 - 1,95S - 3,61O - 1,75P - 2,01SP \quad (5.3)$$

Onde S é o teor de sólidos totais, O é o óleo em relação aos sólidos totais e P é a pressão de homogeneização.

O coeficiente de determinação (R^2) para o modelo ajustado foi de 0,9829, indicando que o modelo explicou 98,29% da variação dos dados observados.

O modelo apresentou regressão significativa ao nível de 90% de confiança ($F_{\text{calculado}}$ superior ao F_{tabelado}) e falta de ajuste não significativa no mesmo nível de confiança ($F_{\text{calculado}}$ inferior ao F_{tabelado}). Sendo assim, o modelo ajustado para o teor de óleo na emulsão no processo de homogeneização a alta pressão do óleo de laranja foi considerado preditivo.

A Figura 5.10 mostra as superfícies de resposta geradas através do modelo proposto, considerando-se os pontos médios das variáveis.

Altos teores de óleo (26 e 30%) em relação aos sólidos resultaram em menor retenção durante a homogeneização, fato que pode estar relacionado com a maior quantidade de óleo, que implica em um maior número de gotas que devem ser cobertas pelo material de parede. Se o teor de sólidos não está em quantidade suficiente ou o conteúdo de óleo é tal que supera a capacidade do agente carreador para formar a matriz em torno das gotas, as partículas na emulsão interagem resultando em emulsões instáveis e susceptíveis à coalescência, sendo que se as interações entre as gotículas são fortes, pode-se atingir a floculação (MCCLEMENTS, 2005). A eficiência da emulsificação depende principalmente das propriedades emulsificantes da matriz e da sua capacidade para formar filmes nas interfaces da emulsão (BARANAUSKIENE et al., 2007).

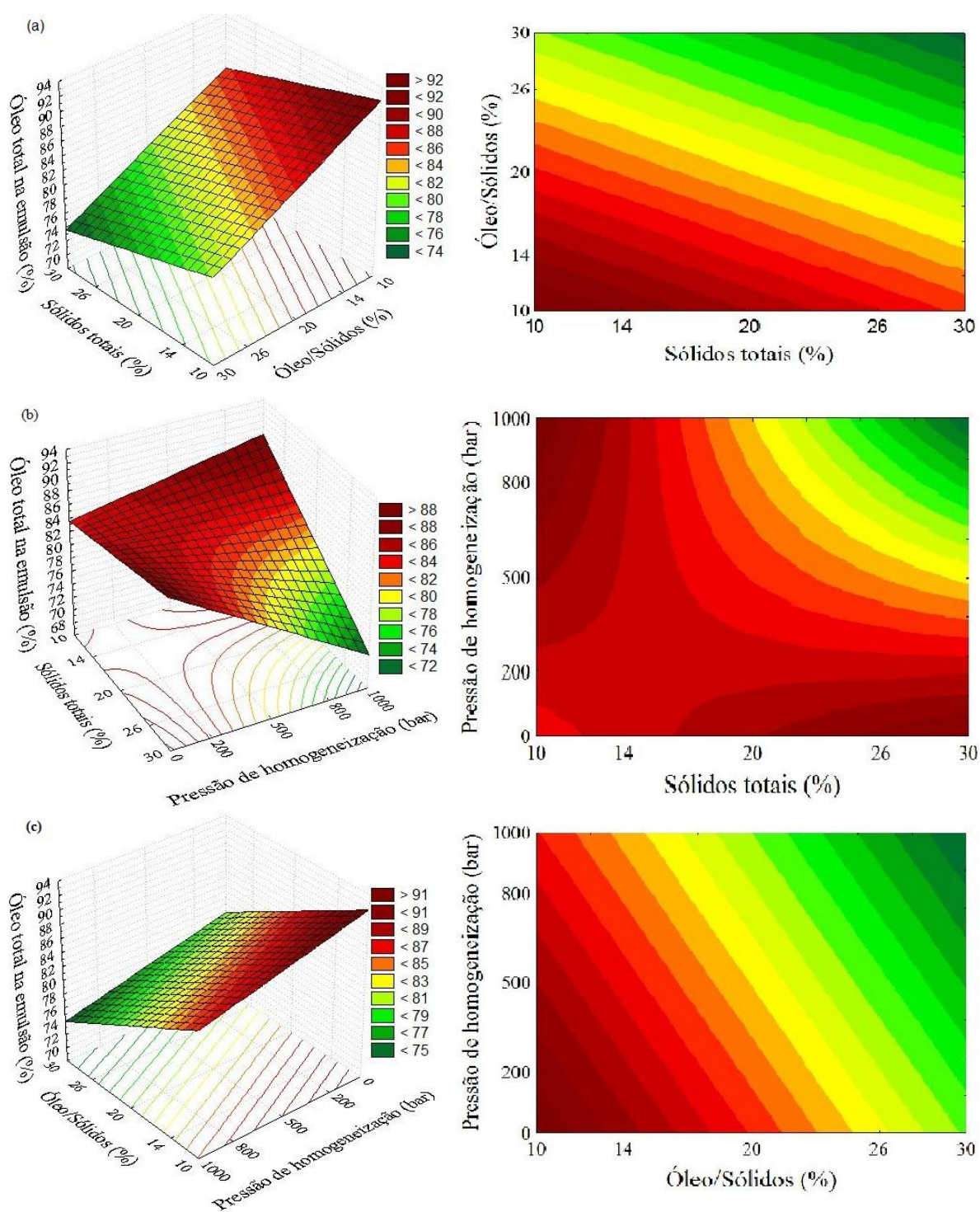


Figura 5.10. Superfícies de respostas e curvas de contorno para a retenção de óleo na emulsão, relacionando: a) sólidos x concentração de óleo; b) sólidos x pressão de homogeneização; c) concentração de óleo x pressão de homogeneização.

Foi observado que quando mantidas constantes a concentração de sólidos totais, e o teor de óleo, os maiores valores de retenção de óleo na emulsão foram obtidos em pressões entre 200 e 500 bar. Altas pressões de homogeneização resultaram em menor retenção de óleo, provavelmente pelo incremento da temperatura da emulsão à saída do homogeneizador (44°C), provocando a perda dos compostos voláteis durante o processo de emulsificação.

5.4.2. Produção das microcápsulas por secagem em spray

A microencapsulação do óleo essencial de laranja foi realizada através de um planejamento experimental completo 2³, com 6 pontos axiais e 3 repetições nos pontos centrais, totalizando 17 ensaios.

A temperatura do ar de secagem e a vazação de alimentação da emulsão foram fixadas em 190°C e 0,8 L/h, respectivamente (item 5.3).

As variáveis avaliadas neste processo foram o conteúdo de sólidos totais, a concentração de óleo em relação aos sólidos totais e a pressão de homogeneização.

As respostas foram: higroscopicidade, atividade de água, umidade, densidade aparente, óleo total no pó, óleo superficial, eficiência de microencapsulação e, finalmente, a retenção de óleo.

Os resultados obtidos no planejamento experimental estão apresentados na Tabela 5.11, juntamente com as temperaturas de saída do ar de secagem.

Tabela 5.11. Valores da temperatura do ar à saída do secador, higroscopicidade, atividade de água, umidade, densidade aparente, óleo total no pó, óleo superficial, eficiência de encapsulação e retenção de óleo para as partículas.

Ensaio	Variáveis independentes			T° saída secador (°C)	Higroscopicidade (g/100g)	Aw	Umidade b.u (%)	ρ_{aparente} (g/cm ³)	Óleo total no pó (%)	Óleo superficial (%)	Eficiência de encapsulação (%)	Retenção de óleo (%)
	Sólidos totais (%)	Óleo (%)	Pressão de homogeneização (bar)									
1	14(-1)	14(-1)	200(-1)	107 ± 3	14,77 ± 0,23	0,171 ± 0,02	1,33 ± 0,08	0,333 ± 0,03	80,12 ± 0,03	74,44±4,64	72,69 ± 0,03	73,23 ± 0,03
2	26(+1)	14(-1)	200(-1)	99 ± 3	14,22 ± 0,15	0,167 ± 0,01	1,07 ± 0,17	0,335 ± 0,01	84,33 ± 0,68	69,84±1,31	71,66 ± 0,01	72,16 ± 0,58
3	14(-1)	26(+1)	200(-1)	106 ± 2	16,41 ± 2,22	0,172 ± 0,02	4,06 ± 0,02	0,311 ± 0,02	60,75 ± 0,60	117,5±4,21	49,86 ± 0,02	50,31 ± 0,5
4	26(+1)	26(+1)	200(-1)	107 ± 4	15,95 ± 0,57	0,15 ± 0,01	4,98 ± 0,43	0,345 ± 0,01	65,95 ± 0,49	102,9±4,21	55,24 ± 0,02	55,64 ± 0,41
5	14(-1)	14(-1)	800(+1)	104 ± 3	13,85 ± 0,7	0,148 ± 0,03	0,98 ± 0,04	0,298 ± 0,02	80,77 ± 0,70	64,97±5,46	72,46 ± 0,04	72,93 ± 0,63
6	26(+1)	14(-1)	800(+1)	104 ± 7	14,58 ± 0,09	0,177 ± 0,02	1,59 ± 0,09	0,334 ± 0,01	89,59 ± 0,33	60,95±19,5	71,37 ± 0,14	71,8 ± 0,27
7	14(-1)	26(+1)	800(+1)	100 ± 3	15,83 ± 0,2	0,127 ± 0,02	2,78 ± 0,06	0,310 ± 0,01	72,41 ± 0,21	88,74±2,05	59,32 ± 0,01	59,66 ± 0,17
8	26(+1)	26(+1)	800(+1)	103 ± 3	14,39 ± 0,07	0,167 ± 0,01	2,98 ± 0,05	0,28 ± 0,005	71,56 ± 4,38	97,43±3,65	51,29 ± 0,01	51,66 ± 3,16
9	10(-1,68)	20(0)	500(0)	100 ± 5	16,6 ± 0,47	0,167 ± 0,01	1,73 ± 0,04	0,341 ± 0,01	71,51 ± 0,59	81,64±11,1	60,41 ± 0,06	60,82 ± 0,5
10	30(+1,68)	20(0)	500(0)	102 ± 3	15,47 ± 0,29	0,156 ± 0,01	1,84 ± 0,10	0,331 ± 0,01	88,65 ± 0,79	60,32±1,81	74,07 ± 0,01	74,37 ± 0,66
11	20(0)	10(-1,68)	500(0)	106 ± 1	14,77 ± 0,21	0,121 ± 0,03	0,63 ± 0,15	0,314 ± 0,01	97,12 ± 0,12	71,92±0,79	84,26 ± 0,01	84,98 ± 0,11
12	20(0)	30(+1,68)	500(0)	104 ± 3	15,89 ± 0,88	0,123 ± 0,02	4,22 ± 0,12	0,311 ± 0,02	80,34 ± 0,30	99,77±7,04	58,63 ± 0,02	58,96 ± 0,22
13	20(0)	20(0)	0(-1,68)	112 ± 1	15,32 ± 0,17	0,139 ± 0,03	1,99 ± 0,08	0,338 ± 0,01	72,53 ± 0,04	199,65±3,2	59,16 ± 0,02	60,15 ± 0,03
14	20(0)	20(0)	1000(+1,68)	110 ± 3	14,06 ± 0,11	0,113 ± 0,02	1,66 ± 0,05	0,331 ± 0,02	86,64 ± 0,05	85,65±1,93	68,98 ± 0,01	69,41 ± 0,04
15	20(0)	20(0)	500(0)	110 ± 3	14,65 ± 0,06	0,153 ± 0,04	2,5 ± 0,05	0,333 ± 0,01	84,39 ± 0,04	73,62±11,0	69,59 ± 0,06	69,95 ± 0,04
16	20(0)	20(0)	500(0)	114 ± 4	15,27 ± 0,21	0,14 ± 0,01	2,67 ± 0,10	0,328 ± 0,01	83,52 ± 0,94	73,86±18,7	69,31 ± 0,09	69,68 ± 0,79
17	20(0)	20(0)	500(0)	113 ± 3	15,13 ± 0,06	0,139 ± 0,01	2,87 ± 0,05	0,311 ± 0,01	92,19 ± 0,86	80,91±5,47	74,9 ± 0,03	75,3 ± 0,7

5.4.2.1. Higroscopicidade

Os efeitos dos fatores lineares, quadráticos e das interações sobre a higroscopicidade dos pós obtidos estão apresentados na Tabela 5.12, onde os valores em negrito são significativos a 90% de confiança ($p \leq 0,10$).

Através da Tabela 5.12, nota-se que os parâmetros sólidos (Q), óleo/sólidos (L) e (Q) e a interação sólidos/pressão de homogeneização apresentaram efeito positivo na higroscopicidade, ou seja, os aumentos desses parâmetros resultaram no aumento da higroscopicidade. Já as variáveis sólidos (L), pressão de homogeneização (L) e (Q) e as interações sólidos-óleo/sólidos e óleo/sólidos-pressão de homogeneização apresentaram um efeito negativo. Contudo, apenas os fatores sólidos (L) e (Q), óleo/sólidos (L) e a pressão de homogeneização (L) apresentaram efeito significativo a $p \leq 0,10$.

Tabela 5.12. Efeito estimado, erro, coeficiente *t* e grau de significância estatística (*p*), para cada fator no modelo codificado para a higroscopicidade.

Fatores	Efeito estimado	Erro padrão	t(7)	Significância estatística (<i>p</i>)
Média	15,0394	0,2817	53,3944	<0,0001
Sólidos (L)	-0,5303	0,2645	-2,0045	0,0851
Sólidos (Q)	0,5579	0,2912	1,9160	0,0969
Óleo/Sólidos (L)	1,0292	0,2645	3,8906	0,0060
Óleo/Sólidos (Q)	0,0568	0,2912	0,1952	0,8508
Pressão de homogeneização (L)	-0,7057	0,2645	-2,6677	0,0321
Pressão de homogeneização (Q)	-0,3975	0,2912	-1,3652	0,2145
Sólidos × Óleo/Sólidos	-0,5179	0,3456	-1,4983	0,1777
Sólidos × Pressão de homogeneização	0,0748	0,3456	0,2163	0,8349
Óleo/Sólidos-Pressão de homogeneização	-0,3939	0,3456	-1,1395	0,2920
R ²	0,8431			

Eliminando-se os fatores não-significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste a um nível de confiança de 90%, através de uma análise de variância (ANOVA), utilizando-se o teste-F.

Tabela 5.13. *Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para a higroscopicidade.*

Fonte	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado*}
Regressão	7,59	4	1,90	7,42	3,26
Resíduos:	3,07	12	0,26		
-Falta de ajuste	2,86	10	0,29	2,71	19,4
-Erro puro	0,21	2	0,11		
Total	10,66	16			

*Valores tabelados de F a $p \leq 0,10$.

O coeficiente de determinação para o modelo ajustado com as variáveis estatisticamente significativas foi de 0,71 para a higroscopicidade, indicando que o modelo obtido explica 71,21% da variação dos dados observados.

Sendo assim, o modelo codificado ajustado para a higroscopicidade é dado pela Equação 5.4:

$$\text{Higroscopicidade} = 14,87 - 0,27S + 0,32S^2 + 0,51O - 0,35P \quad (5.4)$$

Onde S é o teor de sólidos totais, O é o óleo em relação aos sólidos totais e P é a pressão de homogeneização.

Na Figura 5.11 são mostradas as superfícies de resposta geradas através do modelo proposto para a higroscopicidade. Essas figuras expressam a interação entre duas variáveis independentes sobre a resposta, sendo que a terceira variável foi mantida no ponto central do planejamento.

A concentração de óleo em relação aos sólidos e a pressão de homogeneização foram as variáveis que mais influenciaram a resposta higroscopicidade, sendo que os maiores valores foram obtidos quando se utilizaram altas concentrações de óleo e baixas pressões de homogeneização.

Altas pressões de homogeneização (1000 bar), resultaram em tamanhos de partículas secas maiores (11,05 μm), conseqüentemente as partículas maiores apresentam menor área superficial para interagir com o meio e absorver umidade através dos sítios hidrofílicos do material de parede, resultando em menores valores de higroscopicidade.

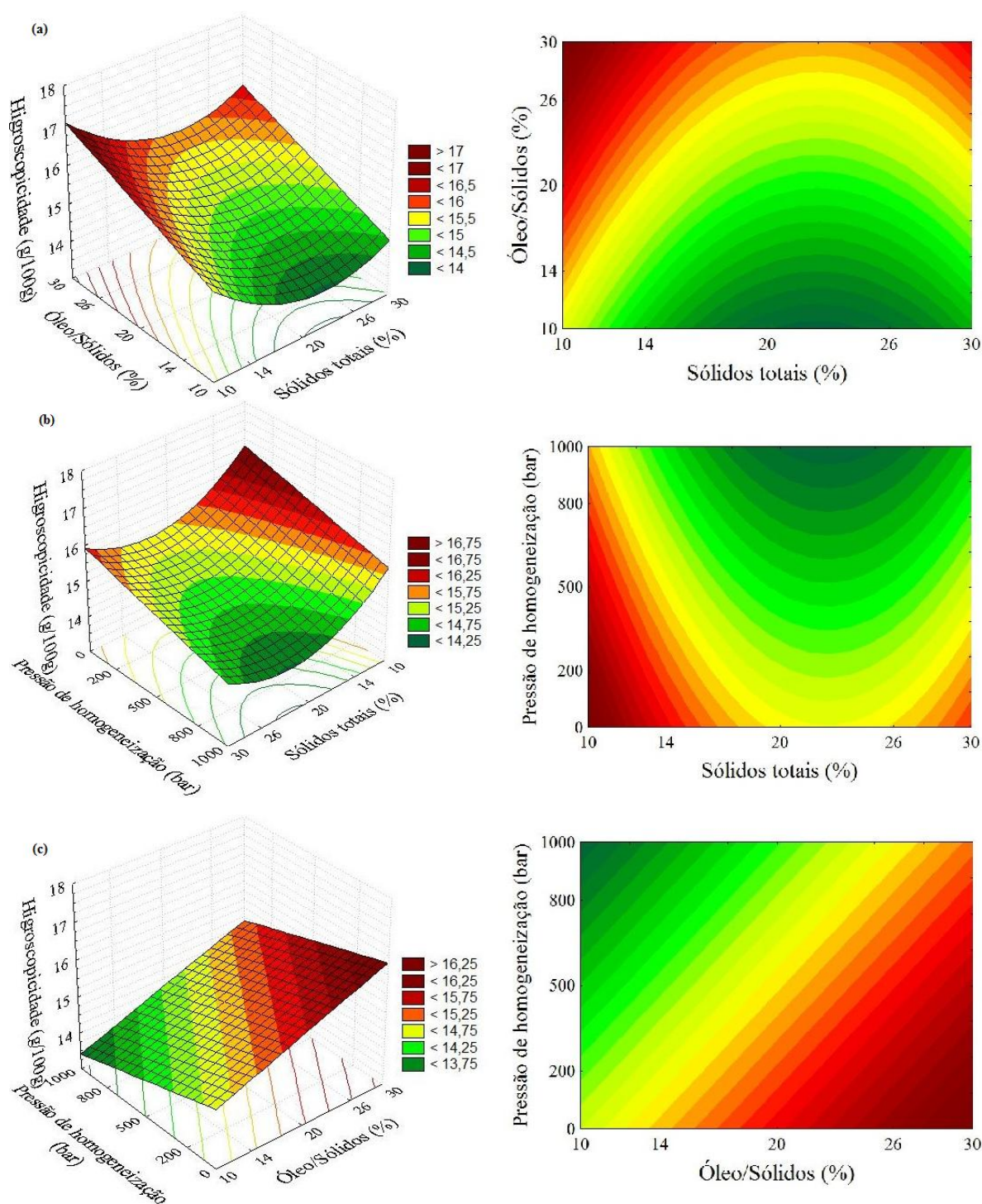


Figura 5.11. Superfícies de resposta e curvas de contorno para a resposta higroscopicidade, relacionando: a) sólidos x concentração de óleo; b) sólidos x pressão de homogeneização; c) concentração de óleo x pressão de homogeneização.

5.4.2.2 Atividade de água

Os efeitos dos fatores lineares, quadráticos e das interações sobre a atividade de água estão apresentados na Tabela 5.14, onde os valores em negrito são significativos a 90% de confiança ($p \leq 0,10$).

Através da Tabela 5.14 nota-se que o parâmetro sólido (Q) e a interação sólidos-pressão de homogeneização apresentaram efeito positivo na atividade de água, ou seja, o aumento desses parâmetros resultou no aumento da atividade de água. A interação sólidos-pressão de homogeneização apresentou um valor de p maior a 0,10 (0,1154), o que indica que ela é estatisticamente significativa em um limite de confiança de 88,46%.

Tabela 5.14. Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para a atividade de água.

Fatores	Efeito estimado	Erro padrão	t(7)	Significância estatística (p)
Média	0,1425	0,0108	13,2261	<0,0001
Sólidos (L)	0,0036	0,0101	0,3547	0,7333
Sólidos (Q)	0,0230	0,0111	2,0615	0,0782
Óleo/Sólidos (L)	-0,0064	0,0101	-0,6317	0,5477
Óleo/Sólidos (Q)	-0,0050	0,0111	-0,4468	0,6685
Pressão de homogeneização (L)	-0,0124	0,0101	-1,2265	0,2597
Pressão de homogeneização (Q)	-0,0021	0,0111	-0,1928	0,8526
Sólidos $\times$ Óleo/Sólidos	-0,0018	0,0132	-0,1324	0,8984
Sólidos $\times$ Pressão de homogeneização	0,0238	0,0132	1,7968	0,1154
Óleo/Sólidos-Pressão de homogeneização	-0,0037	0,0132	-0,2837	0,7848
R ²	0,6152			

O coeficiente de determinação (R^2) para o modelo ajustado com todos os parâmetros foi 0,6152, indicando que o modelo obtido explica 61,52% da variação dos dados observados. Como o coeficiente de determinação foi baixo, não foi obtido modelo, não foram construídas as superfícies de respostas e nem as curvas de contorno.

Os dados apresentados na Tabela 5,4 indicam que a atividade de água para todas as micropartículas foi muito baixa, condição que é favorável para evitar possíveis mudanças na estrutura das matrizes durante o armazenamento.

Pode-se esperar uma diminuição da atividade de água com o aumento da concentração de sólidos na emulsão, uma vez que o aumento do conteúdo de sólidos diminui a quantidade de água livre.

Jimenez, García e Beristain (2004), estudando a estabilidade oxidativa de ácido linoléico microencapsulado com concentrado protéico do soro de leite, quando armazenado em diferentes atividades de água e temperaturas de 35 e 45 °C, reportaram que as taxas de degradação aumentaram com a diminuição da atividade de água de 0,898 a 0,108. As maiores taxas de oxidação (acima de 80%) foram observadas para microcápsulas armazenadas em a_w de 0,108 e 45°C. Microcápsulas armazenadas em a_w = 0,898 e temperaturas de 35 e 45°C, apresentaram 25% e 40% de degradação, respectivamente, durante 60 dias de armazenamento. Embora a melhor proteção contra a oxidação tenha sido encontrada em altas a_w , as partículas apresentaram mudanças estruturais visuais (colapso), como resultado da aglomeração e formação de fissuras, possivelmente por conta do elevado teor de água nos pós, o qual provocou mudanças na sua fluidez. O colapso estrutural da matriz foi associado à diminuição de microporos, facilitando a entrada do oxigênio na matriz amorfa.

5.4.2.3. Umidade

Os resultados da análise estatística, aplicados aos dados experimentais da umidade obtidos na secagem do óleo essencial de laranja, são apresentados na Tabela 5.15. Os efeitos dos fatores lineares, quadráticos e das interações em negrito são significativos a 90% de confiança ($p \leq 0,10$).

De acordo com a Tabela 5.15, os únicos fatores que apresentaram influência significativa sobre a umidade foram a concentração de óleo (L), a pressão de homogeneização (L) e a interação óleo/sólidos-pressão de homogeneização; sendo que o aumento da concentração de óleo em relação aos sólidos, acarretou no aumento do teor de umidade das micropartículas.

Tabela 5.15. Efeito estimado, erro, coeficiente *t* e grau de significância estatística (*p*), para cada fator no modelo codificado para a umidade.

Fatores	Efeito estimado	Erro padrão	t(7)	Significância estatística (<i>p</i>)
Média	2,6477	0,2777	9,5353	<0,0001
Sólidos (L)	0,2415	0,2608	0,9259	0,3853
Sólidos (Q)	-0,4118	0,2870	-1,4347	0,1945
Óleo/Sólidos (L)	2,3247	0,2608	8,9135	<0,0001
Óleo/Sólidos (Q)	0,0417	0,2870	0,1453	0,8886
Pressão de homogeneização (L)	-0,5353	0,2608	-2,0524	0,0792
Pressão de homogeneização (Q)	-0,3819	0,2870	-1,3303	0,2251
Sólidos × Óleo/Sólidos	0,1951	0,3408	0,5724	0,5850
Sólidos × Pressão de homogeneização	0,0374	0,3408	0,1098	0,9157
Óleo/Sólidos-Pressão de homogeneização	-0,8663	0,3408	-2,5423	0,0385
R ²	0,9314			

Eliminando-se os fatores não significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste em relação a 90% de confiança ($p \leq 0,10$), através do teste F, na análise de variância. A Tabela 5.16 apresenta os valores calculados e tabelados de F.

Tabela 5.16. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para a umidade.

Fonte	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado*}
Regressão	20,93	3	6,98	32,95	3,41
Resíduos:	2,75	13	0,21		
Falta de ajuste	2,68	11	0,24	7,26	19,405
Erro puro	0,07	2	0,03		
Total	23,68	16			

*Valores tabelados de F a $p \leq 0,10$.

O modelo codificado proposto para representar conteúdo de umidade das partículas resultantes do processo de secagem, dentro dos limites de sólidos totais, óleo em relação aos sólidos e pressão de homogeneização está representado pela Equação 5.5:

$$Umidade = 2,35 + 1,16O - 0,27P - 0,43OP \quad (5.5)$$

Onde *O* é o óleo em relação aos sólidos e *P* é a pressão de homogeneização.

O coeficiente de determinação para o modelo ajustado com apenas as variáveis estatisticamente significativas foi 0,8838, indicando que o modelo explicou 88,38% da variação dos dados observados.

O modelo apresentou regressão significativa ao nível de 90% de confiança ($F_{\text{calculado}}$ superior ao F_{tabelado}) e falta de ajuste não significativa no mesmo nível de confiança ($F_{\text{calculado}}$ inferior ao F_{tabelado}). Assim, o modelo ajustado para a umidade no processo de secagem do óleo de laranja por secagem por *spray* foi considerado preditivo.

A Figura 5.12 mostra a superfície de resposta gerada através do modelo proposto, considerando-se o ponto médio da variável concentração de sólidos (20%).

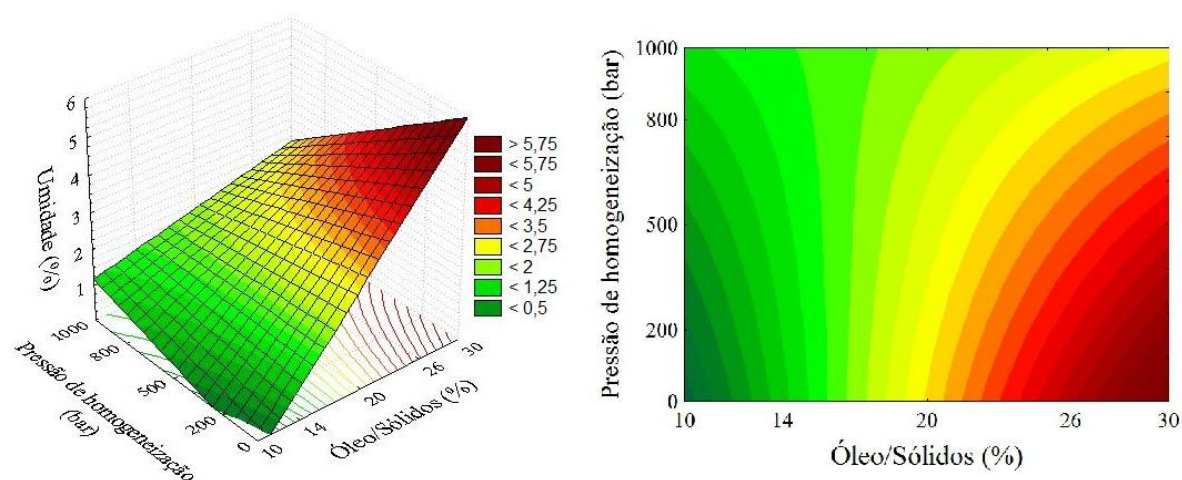


Figura 5.12. Superfície de resposta e curva de contorno para a umidade.

De acordo com a Figura 5.12, as variáveis que mostraram maior influência sobre a umidade final das partículas foram o teor de óleo em relação aos sólidos e a pressão de homogeneização. Maiores valores de umidade foram atingidos em concentrações de óleo de 26 a 30% e pressões de homogeneização de 0 a 200 bar.

O tamanho das gotas da emulsão pode afetar a umidade das partículas. Foi observado que pressões de homogeneização entre 200 e 500 bar e teores de óleo na faixa de 10 a 14%, resultaram em tamanhos de gota menor (Tabela 5.4) e consequentemente em menores conteúdos de umidade. Este fato pode ser explicado porque gotas com menor tamanho secam mais rápido do que as gotículas grandes, que precisam perder um volume maior de água para a formação da matriz. Altos teores de óleo, implicam em uma menor

concentração do material de parede, aumentando consequentemente a quantidade de água que deve ser evaporada durante o processo de atomização.

Resultados diferentes foram observados por Hogan et al. (2001). Estes autores reportaram valores de umidade de 1 a 3% em óleo de soja microencapsulado por secagem por *spray*, e encontraram que o teor de umidade não foi afetado pelo tipo de material de parede, nem pela relação núcleo/teor de sólidos.

Moreira et al. (2009) estudaram o efeito da temperatura de secagem (170-200°C), da razão agente carreador/sólidos de acerola (de 2 a 5) e da porcentagem de substituição de maltodextrina por goma de cajueiro (0 a 100%), sobre as propriedades físicas dos pós. A umidade das amostras foi significativamente diminuída com o aumento das três variáveis, principalmente da temperatura de secagem e da razão entre o agente carreador e o extrato de acerola.

Um dos fatores mais importantes que determina a estabilidade dos pós é a presença de umidade (BAIK et al., 2004), mas o grau de retenção do aroma também é fortemente dependente do conteúdo de umidade das microcápsulas finais (MADENE et al., 2006).

5.4.2.4. Densidade aparente

Os valores da análise estatística para os dados experimentais dos valores obtidos para a densidade aparente estão descritos na Tabela 5.17.

Tabela 5.17. Efeito estimado, erro, coeficiente *t* e grau de significância estatística (*p*), para cada fator no modelo codificado para a densidade.

Fatores	Efeito estimado	Erro padrão	t(7)	Significância estatística (p)
Média	0,3247	0,0108	30,0136	<0,0001
Sólidos (L)	0,0038	0,0102	0,3740	0,7195
Sólidos (Q)	0,0043	0,0112	0,3887	0,7091
Óleo/Sólidos (L)	-0,0085	0,0102	-0,8399	0,4287
Óleo/Sólidos (Q)	-0,0128	0,0112	-1,1413	0,2913
Pressão de homogeneização (L)	-0,0169	0,0102	-1,6598	0,1409
Pressão de homogeneização (Q)	0,0031	0,0112	0,2780	0,7890
Sólidos × Óleo/Sólidos	-0,0085	0,0133	-0,6402	0,5424
Sólidos × Pressão de homogeneização	-0,0076	0,0133	-0,5724	0,5849
Óleo/Sólidos-Pressão de homogeneização	-0,0077	0,0133	-0,5800	0,5801
R ²	0,4923			

O fator pressão de homogeneização (L) apresentou um valor de p maior que 0,10 (0,1409), o que indica que ele é estatisticamente significativo, em um limite de confiança de 85,91%. Este fator apresentou efeito negativo, ou seja, o aumento desta variável resultou em partículas menos densas.

O coeficiente de determinação (R^2) para o modelo ajustado com todos os parâmetros foi 49,23%, indicando que o modelo obtido explica 49,23% da variação dos dados observados. Como o coeficiente de determinação foi baixo, não foi obtido modelo, não foram construídas as superfícies de resposta e nem as curvas de contorno.

A densidade aparente das microcápsulas obtidas, esteve na faixa de 0,280 a 0,345 g/cm³ e não foi observada diferença significativa entre as amostras (Tabela 5.11). Resultados semelhantes foram observados por Buffo & Reineccius (2000) na secagem por *spray* de óleo de laranja. Estes autores não observaram diferença significativa na densidade das micropartículas produzidas, quando diferentes proporções de goma arábica, amido modificado e maltodextrina foram utilizadas.

Frascarelli (2010), estudando a microencapsulação de óleo de café em matrizes formadas por isolado protéico do soro de leite ou misturas de isolado protéico do soro de leite:maltodextrina DE 10, observou valores de densidade aparente na faixa de 0,238 a 0,269 g/cm³.

Bae & Lee (2008), estudando a encapsulação de óleo de abacate em matrizes constituídas por misturas de isolado protéico do soro de leite: maltodextrina, reportaram valores de densidade na faixa de 0,25 a 0,28 g/cm³, que aumentaram gradualmente, com o aumento da taxa de maltodextrina. Estes autores relacionaram as altas densidades nas misturas isolado protéico do soro de leite:maltodextrina de 50:50 e 10:90, com o alto grau de aglomeração e colapso estrutural, que foi encontrado nestas partículas quando observadas por microscopia eletrônica de varredura, resultando em uma diminuição do volume dos pós e empacotamento das partículas (FUCHS et al. 2006).

Na secagem de açaí com diferentes materiais de parede, Tonon (2009) obteve valores de densidade aparente de 0,370 g/cm³ quando foi empregado maltodextrina 20DE como material de parede.

Kim & Morr (1996) reportaram valores de densidade aparente para microcápsulas de óleo de laranja na faixa de 0,21 g/cm³ a 0,46 g/cm³ para partículas com isolado protéico do soro de leite e goma arábica como material de parede, respectivamente.

5.4.2.5. Óleo total no pó.

Os resultados da análise estatística, aplicados aos dados experimentais de conteúdo de óleo total nos pós obtidos na secagem do óleo essencial de laranja, são apresentados na Tabela 5.18. Os efeitos dos fatores lineares, quadráticos e da interação, em negrito, são significativos a 90% de confiança ($p \leq 0,10$).

Tabela 5.18. Efeito estimado, erro, coeficiente *t* e grau de significância estatística (*p*), para cada fator no modelo codificado para o óleo total no pó.

Fatores	Efeito estimado	Erro padrão	t(7)	Significância estatística (p)
Média	87,1423	3,6116	24,1283	<0,0001
Sólidos (L)	6,7681	3,3921	1,9953	0,0862
Sólidos (Q)	-7,7343	3,7335	-2,0716	0,0770
Óleo/Sólidos (L)	-13,5266	3,3921	-3,9877	0,0053
Óleo/Sólidos (Q)	-1,6180	3,7335	-0,4334	0,6778
Pressão de homogeneização (L)	6,8693	3,3921	2,0251	0,0825
Pressão de homogeneização (Q)	-8,0867	3,7335	-2,1660	0,0670
Sólidos × Óleo/Sólidos	-2,1689	4,4320	-0,4894	0,6395
Sólidos × Pressão de homogeneização	-0,3589	4,4320	-0,0810	0,9377
Óleo/Sólidos-Pressão de homogeneização	2,8406	4,4320	0,6409	0,5420
R ²	0,8201			

Observa-se pela Tabela 5.18 que o teor de sólidos totais (L) e (Q), a concentração de óleo (L) e a pressão de homogeneização (L) e (Q) foram estatisticamente significativas em um limite de confiança de 90%.

Eliminando-se os fatores não-significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste a um nível de confiança de 90%, através de uma análise de variância (ANOVA), utilizando o teste-F (Tabela 5.19).

Tabela 5.19. *Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para o óleo total no pó.*

Fonte	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado*}
Regressão	1220,25	5	244,05	8,71	3,20
Resíduos:	308,18	11	28,02		
Falta de ajuste	262,56	9	29,17	1,28	19,38
Erro puro	45,62	2	22,81		
Total	1528,43	16			

*Valores tabelados de F a $p \leq 0,10$.

Como o modelo apresentou regressão significativa ao nível de 90% de confiança ($F_{\text{calculado}}$ superior ao F_{tabelado}) e falta de ajuste não significativa no mesmo nível de confiança ($F_{\text{calculado}}$ inferior ao F_{tabelado}), foram construídas as superfícies de resposta e as curvas de contorno.

Considerando apenas os parâmetros significativos, o coeficiente de determinação (R^2) para o modelo ajustado foi 79,84% (Equação 5.6).

$$\text{Óleo total no pó} = 86,11 + 3,38S - 3,63S^2 - 6,76O - 3,43P - 3,80P^2 \quad (5.6)$$

Sendo S o teor de sólidos totais, O o teor de óleo em relação aos sólidos e P a pressão de homogeneização.

A Figura 5.13 apresenta as superfícies de resposta e as curvas de contorno para a resposta óleo total, construídas a partir do modelo proposto.

Através da Figura 5.13, verifica-se que a quantidade de óleo no pó foi maximizada nas condições de 26 a 30% de sólidos, em concentrações de óleo de até 14% e em uma faixa de pressões de homogeneização entre 500 e 800 bar.

Como esperado, a retenção de voláteis melhorou quando materiais de parede foram preparados com altos níveis de sólidos na alimentação. Resultados similares foram reportados por Soottitawat et al. (2005b). Estes autores durante a secagem por secagem por *spray* de l-mentol, usando goma arábica e amido modificado como materiais carreadores, reportaram alta retenção deste composto quando a concentração de sólidos iniciais aumentou.

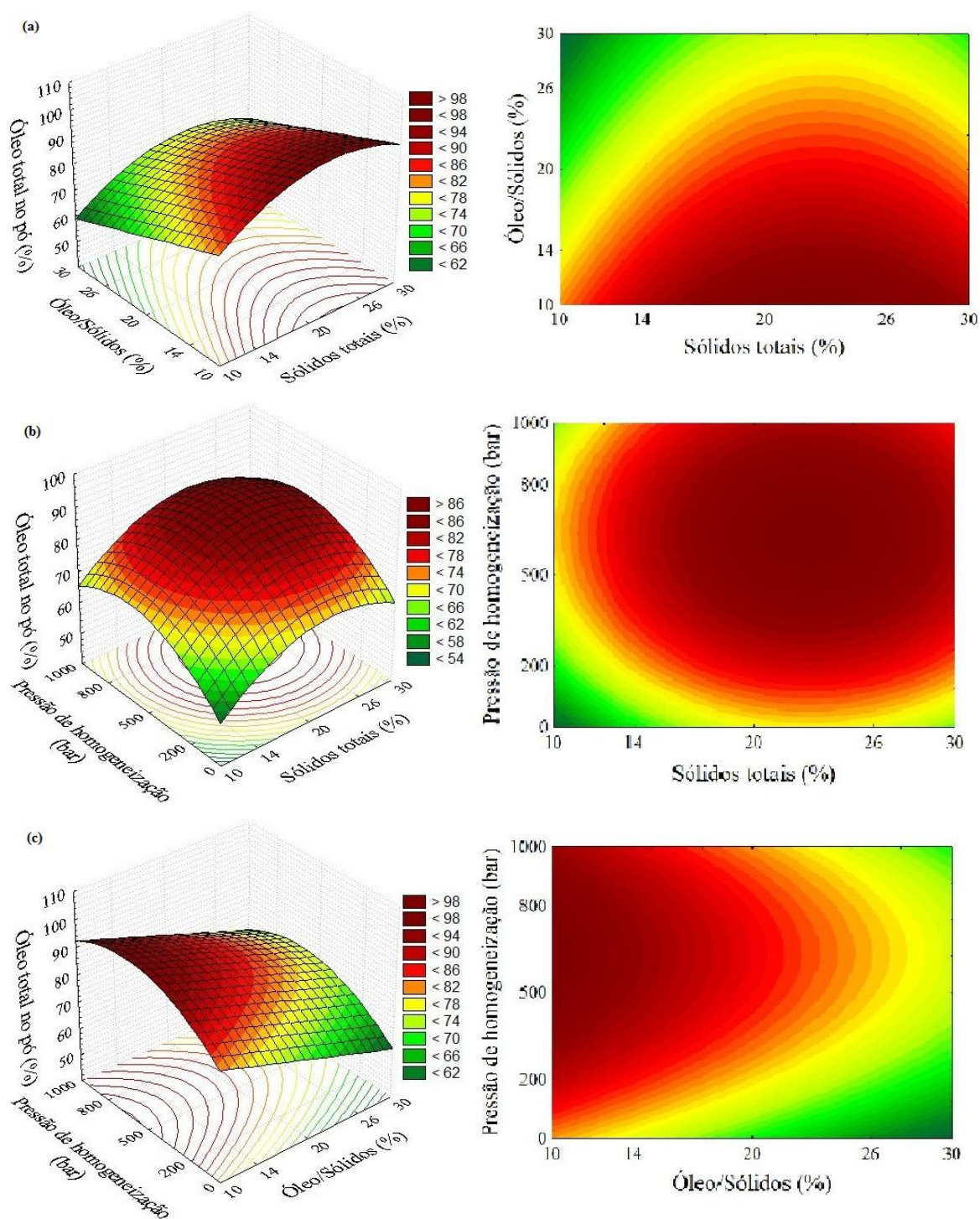


Figura 5.13. Superfícies de resposta e curvas de contorno para a resposta de óleo total, relacionando: a) sólidos x concentração de óleo; b) sólidos x pressão de homogeneização; c) concentração de óleo x pressão de homogeneização.

As maiores retenções de óleo no pó obtidas quando empregadas altas concentrações de óleo, podem ser explicadas pelo aumento da viscosidade da emulsão (RÉ, 1998), que reduz a mobilidade dos compostos de aroma no material de parede e diminui o tempo necessário para formar uma barreira protetora em torno das partículas (CHARVE & REINECCIUS, 2009). Outras pesquisas têm mostrado que a microencapsulação por *spray-drying* de ésteres voláteis em proteína de soro de leite ou misturada com lactose, resultou em uma alta retenção de voláteis, aumentando com o aumento da concentração de sólidos na parede, podendo ser empregada para a encapsulação de *flavors* (SHEU & ROSENBERG, 1995) ou óleos essenciais (BARANAUSKIENE et al., 2006; BYLAITĖ, VENSKUTONIS & MAPDPIERIENĖ, 2001).

Huynh et al. (2008), otimizaram a microencapsulação de óleo de murta (*lemon myrtle*) usando a metodologia de superfície de resposta. Os autores observaram que a retenção de óleo foi significativamente afetada pelo tipo de material de parede e pela concentração de sólidos, já o conteúdo de óleo da superfície foi influenciado pelo tipo de agente encapsulante, pelo conteúdo de óleo e pela temperatura de saída do ar de secagem. A condição otimizada foi encontrada utilizando-se 40% de concentração de alimentação, 18% de concentração de óleo e 65° C de temperatura de saída de ar.

A emulsão formada com 14% de sólidos totais, 26% de óleo em relação aos sólidos e pressão de homogeneização de 200 bar, embora tenha apresentado pequeno diâmetro das gotas da emulsão (0,71 µm), resultou na menor retenção de óleo (60,75%); fato que pode ser explicado pelo alto teor de óleo (26%) empregado nesta formulação, que diminuiu a quantidade de material de parede disponível para cobrir completamente as gotas formadas durante a homogeneização, ocasionando perda dos compostos voláteis que ao não serem protegidos pela matriz foram volatilizados durante o processo de atomização.

Pressões entre 500 e 800 bar, permitiram obter maiores quantidades de óleo nas micropartículas, indicando que nestas pressões foram obtidas emulsões estáveis à coalescência. Em pressões acima de 1000 bar, a degradação na estrutura do polímero resulta em perda das propriedades emulsificantes, podendo causar recoalescência das gotas imediatamente após a formação. As grandes gotas formadas devido à recoalescência podem não ser revestidas completamente com os componentes da matriz e se tornarem mais

suscetíveis do que as pequenas gotas envolvidas completamente no interior da parede (KAUSIK & ROOS, 2007).

Não houve relação direta entre o teor de óleo retido na emulsão e o óleo retido no pó. A retenção de óleo foi diretamente relacionada com as variáveis estudadas neste trabalho (sólidos totais, teor de óleo e pressão de homogeneização). Altos teores de sólidos totais e baixos teores de óleo em relação aos sólidos, resultaram em emulsões mais estáveis, com maiores viscosidades e consequentemente foram obtidas maiores retenção de óleo nas partículas.

Para os ensaios 3 e 4, foi observado que embora estas emulsões tenham apresentado gotas com diâmetros pequenos, a retenção do material de núcleo foi muito baixa, provavelmente pelas altas concentrações de óleo empregadas (26%), que ocasionaram a coalescência das gotas.

Resultados similares foram encontrados por Soottitantawat et al. (2003), estudando o efeito do tamanho da emulsão sobre as propriedades do d-limoneno encapsulado por secagem por *spray*. Estes autores observaram que a retenção do *flavor* diminuiu marcadamente com o aumento do tamanho médio das gotas de 0,5 μm para 2 μm , concluindo que emulsões finas são estáveis durante a atomização e a secagem e que para materiais de parede adequados, o tamanho da gota é um fator significativo para a retenção do *flavor*.

5.4.2.6. Óleo superficial.

Os efeitos dos fatores lineares, quadráticos e das interações na resposta do óleo superficial, assim como o erro, o coeficiente t e a significância estatística podem ser observados na Tabela 5.20.

Observou-se pela Tabela 5.20 que os parâmetros concentração de óleo (L) e pressão de homogeneização (L) e (Q) foram significativos a 90%; sendo que o aumento da concentração de óleo nas emulsões, aumentou o teor de óleo superficial nas partículas.

Tabela 5.20. Efeito estimado, erro, coeficiente *t* e grau de significância estatística (*p*), para cada fator no modelo codificado para o óleo superficial.

Fatores	Efeito estimado	Erro padrão	t(7)	Significância estatística (<i>p</i>)
Média	77,2059	13,3935	5,7644	0,0007
Sólidos (L)	-7,3821	12,5794	-0,5868	0,5757
Sólidos (Q)	-11,0474	13,8455	-0,7979	0,4511
Óleo/Sólidos (L)	26,8206	12,5794	2,1321	0,0705
Óleo/Sólidos (Q)	-0,5339	13,8455	-0,0386	0,9703
Pressão de homogeneização (L)	-35,7715	12,5794	-2,8437	0,0249
Pressão de homogeneização (Q)	39,6328	13,8455	2,8625	0,0243
Sólidos × Óleo/Sólidos	0,6718	16,4358	0,0409	0,9685
Sólidos × Pressão de homogeneização	5,9739	16,4358	0,3635	0,7270
Óleo/Sólidos-Pressão de homogeneização	-3,9517	16,4358	-0,2404	0,8169
R ²	0,7786			

Eliminando-se os fatores não significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste a um nível de confiança de 90%, através de uma Análise de Variância (ANOVA), utilizando o teste F para o planejamento estudado. Na Tabela 5.21, encontram-se os valores calculados e tabelados de F. Como $F_{\text{calculado}}$ (Regressão/Resíduos) foi superior a F_{tabelado} , foram construídas as superfícies de resposta e as curvas de contorno.

Tabela 5.21. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para o óleo superficial.

Fonte	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}^*
Regressão	12645,72	3	4215,24	12,35	3,41
Resíduos:	4438,45	13	341,42		
Falta de ajuste	4404,19	11	400,38	23,37	19,41
Erro puro	34,26	2	17,13		
Total	17084,17	16			

*Valores tabelados de F a $p \leq 0,10$.

Considerando-se apenas os parâmetros estatisticamente significativos, o coeficiente de determinação (R^2) para o modelo ajustado foi de 74,02% (Equação 5.7). Levando-se em conta os possíveis erros inerentes à análise de óleo superficial (óleo com compostos voláteis e possível extração do óleo encapsulado), considerando-se que o óleo superficial foi calculado com base na massa de óleo recuperado após a extração e que o teor de óleo

superficial foi calculado em base seca (acumula ainda o erro da determinação da umidade), este valor de R^2 pode ser considerado aceitável.

$$\text{Óleo superficial} = 71,49 + 13,41O - 17,89P + 21,14P^2 \quad (5.7)$$

Sendo O a concentração de óleo P a pressão de homogeneização da emulsão.

A Figura 5.14 mostra a superfície de resposta e a curva de contorno gerada através do modelo proposto para o teor de óleo superficial.

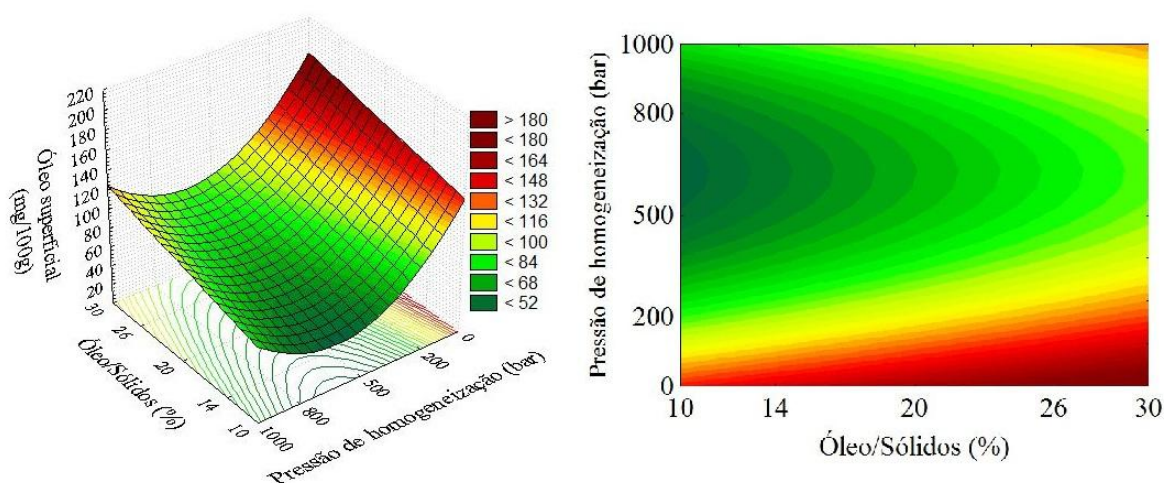


Figura 5.14. Superfície de resposta e curva de contorno para a resposta óleo superficial.

A quantidade de óleo superficial foi minimizada em pressões de homogeneização de 650 bar e teores de óleo menores que 14%. Não foi observada influência estatisticamente significativa ($p \leq 0,10$) para o teor de sólidos totais sobre esta resposta.

Altos teores de óleo (26 a 30%) resultaram em maiores quantidades de óleo superficial, resultado que pode ser explicado pela redução na concentração do material de parede, que limita a capacidade da matriz para formar uma película protetora em volta das gotas.

O maior teor de óleo superficial (Tabela 5.11) (199,65 mg/100g), foi observado nas partículas homogeneizadas apenas pelo rotor estator; o que indica que a homogeneização a alta pressão foi eficaz para estabilizar as emulsões e prevenir a coalescência das gotas formadas durante a emulsificação. Em pressões de homogeneização de 650 bar foram atingidos os menores teores de óleo superficial, o que provavelmente pode ter acontecido

porque altas pressões de homogeneização produzem emulsões mais finas, fazendo com que o material de parede cubra a superfície das gotas pela maior área superficial exposta, formando gotas mais estáveis e diminuindo a taxa de coalescência. Altas taxas de coalescência resultam em gotas de maior tamanho que geralmente estão associadas com altos teores de óleo superficial (SOOTTITANTAWAT et al., 2005a; SOOTTITANTAWAT et al., 2003).

Finalmente, as partículas homogeneizadas a 1000 bar, que apresentaram o maior tamanho médio na emulsão (1,71 μm), tiveram 85,65 mg/100g de óleo superficial; valor este inferior ao das emulsões obtidas com 26% de óleo em relação aos sólidos, pressão de homogeneização de 200 bar e teor de sólidos de 14 e 26% (117,48 e 102,85 mg/100g, respectivamente) que apresentaram tamanhos de gotas inferiores a 1 μm . A emulsão obtida com 20% de sólidos totais, 20% de óleo em relação aos sólidos e homogeneizada a 1000 bar que apresentou um tamanho médio das gotas da emulsão de 1,71 μm e 85,65 mg/100g de óleo superficial, também apresentou teor de óleo superficial menor ao obtido na emulsão preparada nas mesmas condições mas homogeneizada apenas pelo ultraturrax (199,65 mg/100g), sendo que esta emulsão tinha apresentado um tamanho menor (1,48 μm). Assim, não houve relação direta entre o tamanho das gotas da emulsão e o teor de óleo superficial, sugerindo que o teor de óleo superficial poderia estar mais relacionado com o teor de sólidos, a concentração de óleo colocado nas emulsões, as interações entre os materiais de parede e as condições de secagem; embora seja importante destacar que altas pressões de homogeneização resultaram claramente em emulsões mais estáveis durante o processo de atomização e com menores teores de óleo superficial do que as partículas homogeneizadas apenas pelo rotor estator.

Bae & Lee (2008), estudando a encapsulação de óleo de abacate em matrizes constituídas por misturas de isolado protéico de soro de leite: maltodextrina em uma proporção de 10:90 e 50:50, não observaram correlação entre o teor de óleo superficial com as concentrações de isolado protéico de soro de leite: maltodextrina, nem com o tamanho das gotas da emulsão. Estes autores reportaram que os altos teores de óleo superficial observados foram, provavelmente, devidos a vários fatores como: aglomeração e/ou colapso das partículas, o que poderia ter alterado a integridade estrutural e a morfologia das

estruturas, resultando na liberação do óleo encapsulado pela compressão das partículas (DRUSCH et al., 2006) ou pelo grande volume de vacúolos de ar que aumentam o teor de óleo superficial (KEOGH et al., 2001).

5.4.2.7. Eficiência de encapsulação

Os resultados da análise estatística, aplicados aos dados experimentais de eficiência de encapsulação obtidos na secagem do óleo de laranja, são apresentados na Tabela 5.22. Os efeitos dos fatores lineares, quadráticos e da interação, em negrito, são significativos a 90% de confiança ($p \leq 0,10$).

Observa-se pela Tabela 5.22, que o parâmetro óleo em relação aos sólidos (L) e a pressão de homogeneização (Q) foram significativos a 90%.

Tabela 5.22. Efeito estimado, erro, coeficiente *t* e grau de significância estatística (*p*), para cada fator no modelo codificado para a eficiência de encapsulação.

Fatores	Efeito estimado	Erro padrão	t(7)	Significância estatística (<i>p</i>)
Média	71,5476	3,0746	23,2703	<0,0001
Sólidos (L)	2,6646	2,8877	0,9227	0,3869
Sólidos (Q)	-4,7895	3,1784	-1,5069	0,1756
Óleo/Sólidos (L)	-16,9276	2,8877	-5,8619	0,0006
Óleo/Sólidos (Q)	-1,8157	3,1784	-0,5713	0,5857
Pressão de homogeneização (L)	3,1491	2,8877	1,0905	0,3116
Pressão de homogeneização (Q)	-7,0318	3,1784	-2,2124	0,0626
Sólidos × Óleo/Sólidos	-0,1290	3,7730	-0,0342	0,9737
Sólidos × Pressão de homogeneização	-3,3668	3,7730	-0,8923	0,4018
Óleo/Sólidos-Pressão de homogeneização	1,5052	3,7730	0,3989	0,7018
R ²	0,8604			

Os parâmetros concentração de óleo (L) e pressão de homogeneização (Q), apresentaram efeito negativo, ou seja, o aumento do conteúdo de óleo e da pressão de homogeneização, resultou em menores eficiências de encapsulação. Eliminando-se os fatores não significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste a um nível de confiança de 90%, por meio de uma Análise de Variância (ANOVA), utilizando o teste F, para o planejamento experimental estudado. Na Tabela 5.23, encontram-se os valores calculados e tabelados de F.

Tabela 5.23. *Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para a eficiência de encapsulação.*

Fonte	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado*}
Regressão	1077,77	2	538,88	21,57	3,74
Resíduos:	349,78	14	24,98		
Falta de ajuste	329,93	12	27,49	2,77	19,41
Erro puro	19,85	2	9,92		
Total	1427,55	16			

*Valores tabelados de F a $p \leq 0,10$.

Como o modelo apresentou regressão significativa ao nível de 90% de confiança ($F_{\text{calculado}}$ superior ao F_{tabelado}) e falta de ajuste não significativa no mesmo nível de confiança ($F_{\text{calculado}}$ inferior ao F_{tabelado}), foram construídas as superfícies de resposta e as curvas de contorno. Considerando apenas os parâmetros significativos, o coeficiente de determinação (R^2) para o modelo ajustado foi 75,5% (Equação 5.8).

$$\text{Eficiência de encapsulação} = 68,29 - 8,46O - 2,76P^2 \quad (5.8)$$

Sendo O a quantidade de óleo em relação aos sólidos totais e P a pressão de homogeneização da emulsão.

A Figura 5.15 apresenta a superfície de resposta e a curva de contorno para a resposta eficiência de encapsulação, construída a partir do modelo proposto.

Nota-se que a eficiência de encapsulação foi maximizada nas partículas formadas, a partir de menores teores de óleo em relação aos sólidos e em faixas de pressões de 400 a 650 bar. Tal fato pode estar relacionado com a possibilidade de que em menores quantidades de óleo possa haver maior quantidade de agente encapsulante para estabilizar as emulsões.

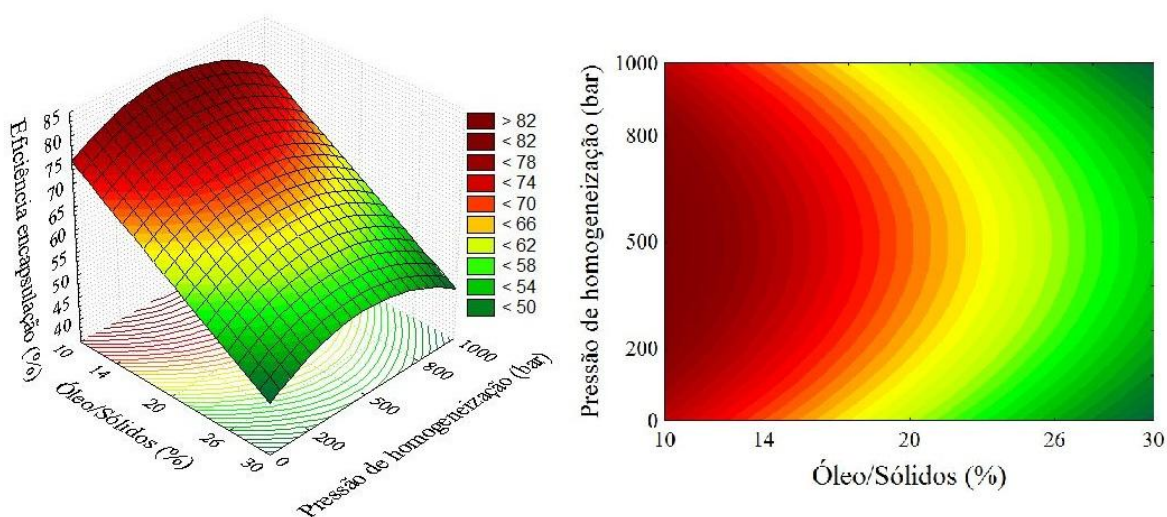


Figura 5.15. Superfície de resposta e curva de contorno para a resposta eficiência de encapsulação.

Segundo a Tabela 5.11, a eficiência de encapsulação variou entre 49,86 e 84,26%, e foi significativamente influenciada pelo teor de óleo e a pressão de homogeneização.

A concentração de óleo foi a variável que mais afetou a eficiência de encapsulação, mostrando um efeito negativo sobre esta resposta. Altas concentrações de óleo em relação aos sólidos (26 a 30%) diminuiram a eficiência de encapsulação, pelo maior teor de óleo sobre a superfície destas partículas. Tal resultado pode ser explicado porque para uma mesma concentração de sólidos totais, o aumento do teor de óleo, diminui a concentração do agente encapsulante para formar a matriz sobre a superfície do núcleo, antes da formação da crosta em torno das gotas secas.

A pressão de homogeneização teve um efeito negativo sobre a eficiência de encapsulação, ou seja, o incremento na pressão de homogeneização das emulsões acima de 650 bar, resultou em menores eficiências de encapsulação. Resultados diferentes foram reportados por Ahn et al. (2008). Estes autores otimizaram o processo de microencapsulação de óleo de girassol pela metodologia de superfície de resposta, variando a concentração de óleo, razão proteína isolada de soro de leite:maltodextrina, concentração de lecitina de soja e pressão de homogeneização. Nesse estudo a única variável que não foi significativa foi a pressão de homogeneização.

5.4.2.8. Retenção de óleo

Os efeitos dos fatores lineares, quadráticos e das interações na resposta retenção de óleo, assim como o erro, o coeficiente t e a significância estatística podem ser observados na Tabela 5.24.

Tabela 5.24. *Efeito estimado, erro, coeficiente t e grau de significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para a retenção de óleo.*

Fatores	Efeito estimado	Erro padrão	$t(7)$	Significância estatística (p)
Média	71,9350	3,0715	23,4203	<0,0001
Sólidos (L)	2,6260	2,8848	0,9103	0,3929
Sólidos (Q)	-4,8538	3,1751	-1,5287	0,1702
Óleo/Sólidos (L)	-17,0765	2,8848	-5,9195	0,0006
Óleo/Sólidos (Q)	-1,7591	3,1751	-0,5540	0,5968
Pressão de homogeneização (L)	2,9703	2,8848	1,0296	0,3374
Pressão de homogeneização (Q)	-6,8427	3,1751	-2,1551	0,0681
Sólidos $\times$ Óleo/Sólidos	-0,1193	3,7691	-0,0316	0,9756
Sólidos $\times$ Pressão de homogeneização	-3,3434	3,7691	-0,8870	0,4045
Óleo/Sólidos-Pressão de homogeneização	1,5052	3,7691	0,3993	0,7015
R^2	0,8614			

Observa-se pela Tabela 5.24 que o parâmetro óleo em relação aos sólidos (L) e a pressão de homogeneização (Q), apresentaram nível de confiança de 90%. O aumento destas variáveis, diminuiu a retenção de óleo nas micropartículas, durante a secagem por *spray*.

A variável sólidos (Q) apresentou um valor de p maior que 0,10 (0,1702), o que indica que ela foi estatisticamente significativa em um limite de confiança de 82,98. No entanto, este limite foi considerado confiável e utilizado para a predição do modelo.

Eliminando-se os fatores não-significativos, verificou-se na Tabela 5.25 a significância da regressão e da falta de ajuste a um nível de confiança de 90%, através de uma análise de variância (ANOVA), utilizando-se o teste-F.

Tabela 5.25. *Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para a retenção de óleo.*

Fonte	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado*}
Regressão	1146,31	3	382,10	17,24	3,41
Resíduos:	288,19	13	22,17		
Falta de ajuste	268,09	11	24,37	2,42	19,41
Erro puro	20,11	2	10,05		
Total	1434,50	16			

*Valores tabelados de F a $p \leq 0,10$.

O modelo codificado proposto é descrito pela Equação 5.9, para apresentar a retenção de óleo, dentro dos limites de sólidos totais, óleo em relação aos sólidos e pressão de homogeneização estudados.

Como o modelo apresentou regressão significativa ao nível de 90% de confiança ($F_{\text{calculado}}$ superior ao F_{tabelado}) e falta de ajuste não significativa no mesmo nível de confiança ($F_{\text{calculado}}$ inferior ao F_{tabelado}), foram construídas as superfícies de resposta e as curvas de contorno. Considerando apenas os parâmetros significativos, o coeficiente de determinação (R^2) para o modelo ajustado foi 79,91%.

$$\text{Retenção de óleo} = 70,81 - 2,17S^2 - 8,54O - 3,16P^2 \quad (5.9)$$

Onde S é quantidade de sólidos totais, O é o óleo em relação aos sólidos e P é a pressão de homogeneização da emulsão (codificadas).

A Figura 5.16 apresenta as superfícies de respostas e as curvas de contorno para a resposta retenção de óleo, construídas a partir do modelo proposto.

A retenção de óleo nas partículas esteve na faixa de 50,31 a 84,98% (Tabela 5.11) e foi maximizada em um teor de sólidos total maior que 20%, óleo em relação aos sólidos menor que 14% e uma pressão de homogeneização entre 400 e 650 bar. Altos teores de sólidos na emulsão aumentam a retenção de óleo, principalmente pela redução do tempo requerido para formar uma membrana semipermeável na superfície das partículas secas. Também altos teores de sólidos aumentam a viscosidade da emulsão (Tabela 5.4), impedindo o movimento entre as gotas e favorecendo a rápida formação da crosta em torno das partículas (JAFARI et al., 2008).

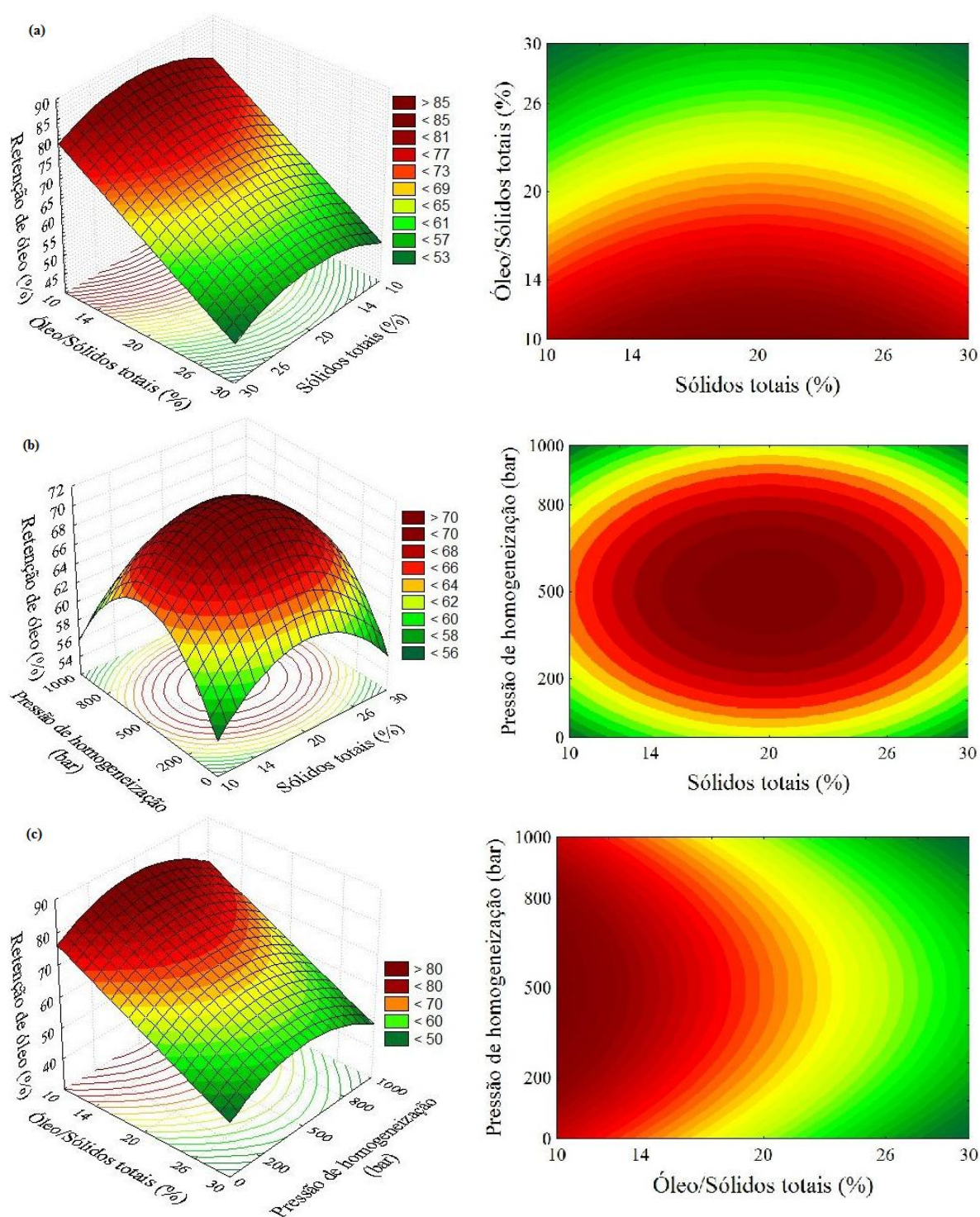


Figura 5.16. Superfícies de resposta e curvas de contorno para a resposta retenção de óleo, relacionando: a) sólidos x concentração de óleo; b) sólidos x pressão de homogeneização; c) concentração de óleo x pressão de homogeneização.

Charve & Reineccius (2009), encapsulando *2-hexenal* por secagem por *spray*, observaram que a retenção do *flavor* aumentou em vinte vezes quando o nível de sólidos na alimentação aumentou de 10% até 35% e 40% para goma arábica e amido modificado, respectivamente, concluindo que a concentração de sólidos teve a maior influência sobre a retenção de compostos voláteis.

Foi observado que para maiores teores de óleo na emulsão, obteve-se uma diminuição na retenção de óleo, o que pode ter acontecido devido a uma quantidade insuficiente de material de parede para formar uma matriz estrutural suficientemente forte em torno das gotas da emulsão.

Finalmente, altas pressões de homogeneização (1000 bar), resultaram tanto no aumento do tamanho da gota da emulsão (1,71 μm), quanto na diminuição da retenção de óleo (69,41%), o que pode estar relacionado com a alta taxa de coalescência das gotas da emulsão quando homogeneizadas a altas pressões. Floury et al. (2000), reportaram que a degradação da estrutura de compostos de alto massa molecular, tais como proteínas e gomas, ocorre em altas pressões, devido ao aumento da temperatura e às altas tensões de cisalhamento. Alterações no massa molecular de um polímero afetam seus atributos funcionais, tais como propriedades emulsificantes e estabilizantes.

5.4.3. Distribuição do tamanho de partículas

Foram realizadas análises da distribuição do tamanho de partículas para os experimentos dos pontos axiais, com a finalidade de avaliar o efeito dos sólidos totais, o teor de óleo em relação aos sólidos e a pressão de homogeneização sobre o processo de secagem. Na Figura 5.17 estão ilustradas as curvas de distribuição do tamanho de partículas nos pontos axiais do planejamento experimental: 10% Sólidos, 20% óleo/sólidos e 500 bar, 30% Sólidos, 20% óleo/sólidos e 500 bar, 20% Sólidos, 10% óleo/sólidos e 500 bar, 20% Sólidos, 30% óleo/sólidos e 500 bar, 20% Sólidos, 20% óleo/sólidos e 0 bar (emulsões homogeneizadas apenas pelo rotor-estator) e 20% Sólidos, 20% óleo/sólidos e 1000 bar.

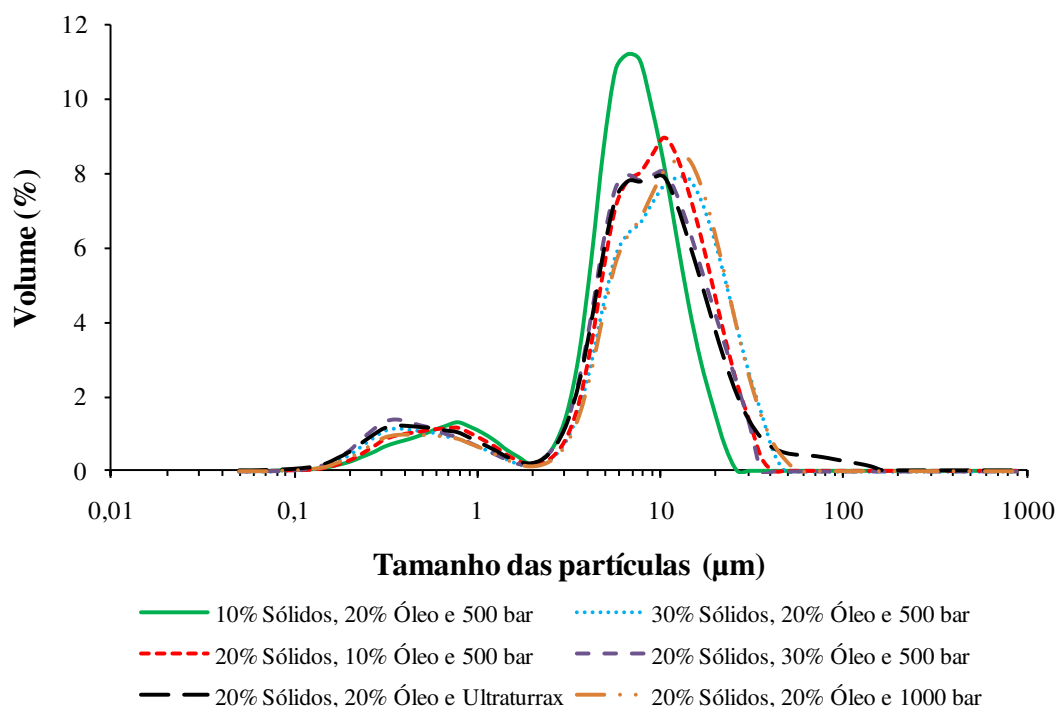


Figura 5.17. Distribuição do tamanho de partículas das microcápsulas produzidas nas condições dos pontos axiais do planejamento experimental.

Todas as distribuições de tamanho de partículas obtidas mostraram um comportamento de distribuição do tipo bimodal. Neste, vê-se uma maior porcentagem de partículas em torno da média, porém, cerca de 1,5% das partículas estão com tamanho entre 0,1 e 1,0 μm (à esquerda da curva) e, no caso das microcápsulas produzidas apenas pelo ultra-turrax, cerca de 0,5% das partículas encontram-se com tamanho acima de 100 μm (à direita da curva). A presença de partículas de menor tamanho (0,1 e 1,0 μm) pode ser atribuída às partículas que não conseguiram encapsular o óleo de laranja. Já a ocorrência de partículas de maior tamanho (acima de 100 μm), para as cápsulas homogeneizadas apenas pelo rotor-estator, pode ser atribuída a um possível início do processo de aglomeração, onde ocorre a formação de pontes de ligação irreversíveis entre as partículas, consequentemente formando partículas de maior tamanho (RODRIGUES, 2004).

O fenômeno observado nas curvas de distribuição do tamanho de partículas não compromete a qualidade do processo de microencapsulação, uma vez que para todos os materiais foi observada a tendência de possíveis partículas não encapsuladas. No entanto, a

possível aglomeração das partículas só foi apresentada pelas partículas homogeneizadas apenas pelo rotor-estator.

Os diâmetros médios das partículas ($d_{4,3}$) obtidos nos pontos axiais do planejamento experimental estão apresentados na tabela 5.26.

Tabela 5.26. Valores do diâmetro médio das microcápsulas produzidas nas condições dos pontos axiais do planejamento experimental.

Ensaio	Quantidade de Sólidos (%)	Relação Óleo/Sólidos (%)	Pressão de homogeneização (bar)	Diâmetro médio ($d_{4,3}$) (μm)
9	10(-1,68)	20(0)	500(0)	6,76 $\pm$ 0,02 ^a
10	30(+1,68)	20(0)	500(0)	10,71 $\pm$ 0,13 ^b
11	20(0)	10(-1,68)	500(0)	9,33 $\pm$ 0,19 ^c
12	20(0)	30(+1,68)	500(0)	8,56 $\pm$ 0,13 ^d
13	20(0)	20(0)	0(-1,68)	10,32 $\pm$ 0,31 ^e
14	20(0)	20(0)	1000(+1,68)	11,05 $\pm$ 0,21 ^f

Letras diferentes indicam diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$).

Neste trabalho foi observado que com o aumento do conteúdo de sólidos (10 e 30%), teve-se um aumento do diâmetro das partículas de 6,76 para 10,71 μm . Este fato pode estar relacionado com o aumento da viscosidade da alimentação e pela rápida secagem das partículas que posteriormente não podem encolher. Resultados similares foram encontrados por Hogan et al. (2001), encapsulando óleo de soja homogeneizado a 500 bar, em misturas de caseinato de sódio:DE28. Estes autores observaram que a maior quantidade de sólidos resultou em maior viscosidade e conseqüentemente maior tamanho de partícula dos pós.

Para as emulsões preparadas com teores de óleo em relação aos sólidos de 10 e 30%, se observou uma diminuição do diâmetro dos pós de 9,33 para 8,56 μm , respectivamente, o qual pode estar relacionado com o teor sólidos da parede, pois maiores conteúdos de óleo diminuiram a quantidade de agente encapsulante e a viscosidade aparente das emulsões de 0,0033 para 0,0030 Pa.s (Tabela 5.4), obtendo-se, assim, partículas com tamanhos menores. O tamanho das partículas aumenta quando a viscosidade e a tensão superficial do líquido de alimentação são altas (GHARSALLAOUI et al., 2007).

Para o ensaio 10, que apresentou um dos tamanhos de partículas maiores (10,71 μm), se obteve a menor quantidade de óleo na superfície (60,32 $\text{mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$) (Tabela 5.4), o que poderia estar relacionado com uma menor área superficial das partículas. Geralmente, partículas maiores têm menor área superficial, podendo assim encapsular mais óleo, diminuir o teor de óleo superficial (DRUSCH & BERG, 2008; FINNEY, BUFFO & REINECCIUS, 2002). Embora o ensaio 13 tivesse grande tamanho de partícula (10,32 μm), apresentou o maior teor de óleo superficial (199,65 $\text{mg}/100\text{g}$), pois esta emulsão homogeneizada apenas pelo rotor estator foi altamente instável e as gotas da emulsão coalesceram, resultando em gotículas maiores que ao não serem cobertas completamente pelo encapsulante apresentaram maiores teores de óleo superficial. Finalmente, não foi observada correlação entre o tamanho das partículas e o teor de óleo superficial.

Resultados semelhantes foram observados por Soottitantawat et al. (2005a); Baranauskiene et al. (2006); Baranauskiene et al. (2007) e Kim & Morr (1996). Estes autores reportaram que o tamanho dos pós não apresentou efeito significativo sobre o conteúdo de óleo superficial; sugerindo que outros fatores além do tamanho de partícula do pó controlaram o teor de óleo superficial destas microcápsulas (KIM & MORR, 1996).

5.4.4. Seleção das melhores condições de secagem e validação dos modelos obtidos.

Os principais critérios utilizados para a seleção das melhores condições de formação da emulsão e do processo de secagem foram a eficiência de encapsulação e a retenção de óleo. Estas respostas indicam a quantidade de material que foi retido no interior das micropartículas.

As maiores respostas de eficiência de encapsulação e retenção de óleo, foram obtidas na faixa de pressões de homogeneização de 400 a 650 bar. Porém, optou-se por otimizar a pressão de homogeneização em 650 bar, com o objetivo de obter emulsões com gotas menores e com maiores áreas superficiais expostas ao material de parede, para conseguir emulsões cineticamente estáveis. O teor de sólidos totais não teve influência significativa na eficiência de encapsulação, embora as maiores retenções de óleo tenham sido observadas em teores de sólidos maiores do que 20%, portanto, o processo foi fixado

em 30% de sólidos totais, levando em conta que o material de núcleo é volátil, altos teores de sólidos na emulsão reduzem o tempo requerido para formar a matriz na superfície das partículas durante a secagem, além de aumentar a viscosidade da emulsão. Finalmente, teores de óleo inferiores a 15% resultaram em maiores eficiências de encapsulação e retenção de óleo.

Desse modo, as condições do processo selecionadas como ótimas para a secagem por atomização foram: teor de sólidos totais de 30%, óleo em relação aos sólidos 15% e pressão de homogeneização da emulsão de 650 bar.

Para validação dos modelos obtidos no planejamento experimental, foram realizados ensaios em duplicata nas condições escolhidas. Os resultados experimentais bem como os valores preditos pelos modelos e o erro entre eles estão apresentados nas Tabelas 5.27, 5.28 e 5.29.

Os valores experimentais foram coerentes com os preditos pelos modelos obtidos no planejamento experimental, apresentando, na maioria dos casos, erros inferiores a 10%. No entanto, o tamanho das gotas da emulsão e a umidade apresentaram valores de erro maiores, o que pode indicar que a capacidade de predição dos modelos para estas respostas não seja tão eficiente quanto para as demais.

Tabela 5.27. *Valores experimentais e preditos do diâmetro médio das gotas da emulsão nas condições otimizadas do processo, obtidas a partir do planejamento experimental (30% Sólidos, 15% Óleo/Sólidos e 650 bar).*

Ensaio	T° saída homogeneizador (°C)	Diâmetro médio gotas da emulsão (µm)	T° saída secador (°C)
1	40,8	1,26±0,01	110±4
2	43,3	1,29±0,01	107±5
Média	42,05±1,77	1,27±0,03	109±2
Valores Preditos	-	0,85	-
Desvio Relativo (%)	-	32,88	-

Tabela 5.28. Valores experimentais e preditos da higroscopicidade, atividade de água, umidade e densidade aparente para os pós produzidos nas condições otimizadas do processo, obtidas a partir do planejamento experimental (30% Sólidos, 15% Óleo/Sólidos e 650 bar).

Ensaio	Higroscopicidade (g/100g)	A _w	Umidade b.u (%)	ρ _{aparente} (g/cm ³)
1	14,50±0,31	0,12±0,01	0,93±0,03	0,35±0,01
2	13,01±0,12	0,27±0,02	0,89±0,19	0,35±0,01
Média	13,76±1,05	0,20±0,01	0,91±0,03	0,35±0,01
Valores Preditos	14,72	-	1,42	-
Desvio Relativo (%)	6,97	-	56,46	-

Tabela 5.29. Valores experimentais e preditos do óleo total na emulsão, óleo total no pó, óleo superficial, eficiência de encapsulação e retenção de óleo para os pós produzidos nas condições otimizadas do processo, obtidas a partir do planejamento experimental (30% Sólidos, 15% Óleo/Sólidos e 650 bar).

Ensaio	Óleo total na emulsão (%)	Óleo total no pó (%)	Óleo superficial (mg/100g)	Eficiência de encapsulação (%)	Retenção de óleo (%)
1	91,51±1,10	84,87±0,52	65,00±6,35	77,22±0,04	77,66±0,47
2	92,78±2,08	83,83±3,03	66,83±1,42	77,33±0,01	77,78±2,82
Média	92,14±0,90	84,35±0,73	65,91±1,30	77,28±0,08	77,72±0,09
Valores Preditos	80,13	87,96	56,66	74,65	71,02
Desvio Relativo (%)	13,04	4,28	14,04	3,4	8,62

5.5. Avaliação do número de ciclos da emulsão através do homogeneizador a alta pressão nas características das partículas.

Após a otimização do processo, foi avaliado o efeito do número de passagens da emulsão através do homogeneizador a alta pressão sobre a estabilidade, o tamanho das gotas da emulsão, a viscosidade, o teor de óleo nas emulsões, e as características das micropartículas obtidas. Para esta parte do processo foi empregada uma mistura de concentrado protéico do soro de leite com maltodextrina DE 20 em uma proporção 1:3. A

temperatura do ar de secagem foi mantida em 190°C e a vazão de alimentação em 0,8 L/h. A pré-homogeneização foi realizada em um homogeneizador do tipo rotor-estator e posteriormente homogeneizada à pressão de 650 bar, variando-se o número de ciclos da emulsão através do homogeneizador a alta pressão (1 a 4 ciclos). A microencapsulação foi realizada nas condições otimizadas do processo (30% sólidos, 15% óleo e 650 bar).

5.5.1. Emulsões

As emulsões pré-homogeneizadas com o homogeneizador tipo rotor-estator e homogeneizadas com o homogeneizador a alta pressão em vários ciclos, foram avaliadas quanto à estabilidade, o tamanho médio das gotículas, a viscosidade e o teor de óleo na emulsão.

5.5.1.1. Estabilidade das emulsões.

O teste de estabilidade das emulsões em provetas mostrou que as emulsões não apresentaram separação após 24 horas de observação.

5.5.1.2. Diâmetro e distribuição do tamanho das gotas da emulsão.

Na Tabela 5.30 se encontram os valores da distribuição do tamanho das gotas das emulsões homogeneizadas a alta pressão, variando-se o número de ciclos pelo homogeneizador.

Tabela 5.30. Valores do diâmetro médio das gotas das emulsões produzidas nas condições otimizadas do processo (30% Sólidos, 15% Óleo/Sólidos e 650 bar), pré-homogeneizadas pelo ultraturrax (14.000 rpm/5 minutos) e homogeneizadas a alta pressão (650 bar), variando-se o número de passagens a través do homogeneizador.

Ensaio	Diâmetro médio ($d_{3,2}$) (μm)
1 Passagem	0,97±0,03 ^a
2 Passagens	0,99±0,04 ^a
3 Passagens	1,08±0,02 ^b
4 Passagens	1,17±0,02 ^c

Letras diferentes indicam diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$).

Não foi observada diferença estatisticamente significativa entre as amostras produzidas com 1 e 2 ciclos. Quanto aos valores do diâmetro médio das gotas da emulsão ($d_{3,2}$), apresentados na Tabela 5.30, foi observado que nos dois primeiros ciclos da homogeneização a alta pressão, houve uma diminuição no $d_{3,2}$ da emulsão, que provavelmente foi ocasionada pelo aumento da pressão, resultando em maiores áreas interfaciais, para interagir com o agente emulsificante.

Já para 3 e 4 passagens da emulsão pelo homogeneizador a alta pressão, foi observado o efeito contrário, ou seja, coalescência das gotas, provavelmente, pela saturação da emulsão ou pelas menores viscosidades apresentadas por essas amostras, podendo ter aumentado o movimento entre as partículas (Tabela 5.31). As altas temperaturas atingidas pela emulsão quando homogeneizadas em 3 e 4 ciclos (53,6 e 59,9, respectivamente), também podem ter ocasionado a desnaturação da proteína, reduzindo as suas propriedades estabilizantes.

Estes resultados são semelhantes aos reportados por Jafari, He e Bhandari (2006). Estes autores estudando a produção de nanoemulsões de d-limoneno, observaram que o tamanho das gotas da emulsão diminuiu inicialmente com o aumento da pressão de microfluidização e o número de ciclos. No entanto, houve um ponto crítico acima do qual as emulsões apresentaram excesso de processamento. Estes autores reportaram que as condições ótimas para produzir nanoemulsões por microfluidização foram pressões e número de passagens através do equipamento moderadas, sendo a pressão ótima entre 600 e 700 bar com 1 ou 2 ciclos no processo.

A energia de entrada no microfluidizador, um outro tipo de homogeneizador, pode ser incrementada pelo aumento da pressão de homogeneização ou passando a emulsão através do microfluidizador um número de vezes (ciclos), ou seja, incrementando o tempo de microfluidização (JAFARI, HE & BHANDARI, 2007). Estes autores otimizando o processo de microfluidização pela variação da pressão de homogeneização e do número de ciclos, em termos da distribuição e do tamanho das gotas da emulsão, observaram que energias de entrada baixas resultaram na diminuição do tamanho das gotas da emulsão; já com o aumento do número de ciclos ou da pressão de microfluidização o volume das gotas pequenas diminuiu e as emulsões resultantes apresentaram gotas muito maiores,

confirmando a coalescência das gotas. Finalmente as pressões moderadas entre 420 e 630 bar responderam melhor do que altas ou baixas pressões e os ciclos de recirculação foram otimizados entre 1 ou 2. A concentração ótima da fase dispersa para o d-limoneno foi 10%, com aumento do $d_{3,2}$ para concentrações maiores.

A Figura 5.18 apresenta as microscopias das emulsões homogeneizadas a alta pressão, variando-se o número de passagens através do homogeneizador.

A distribuição de tamanho das gotas da emulsão está apresentada na Figura 5.19.

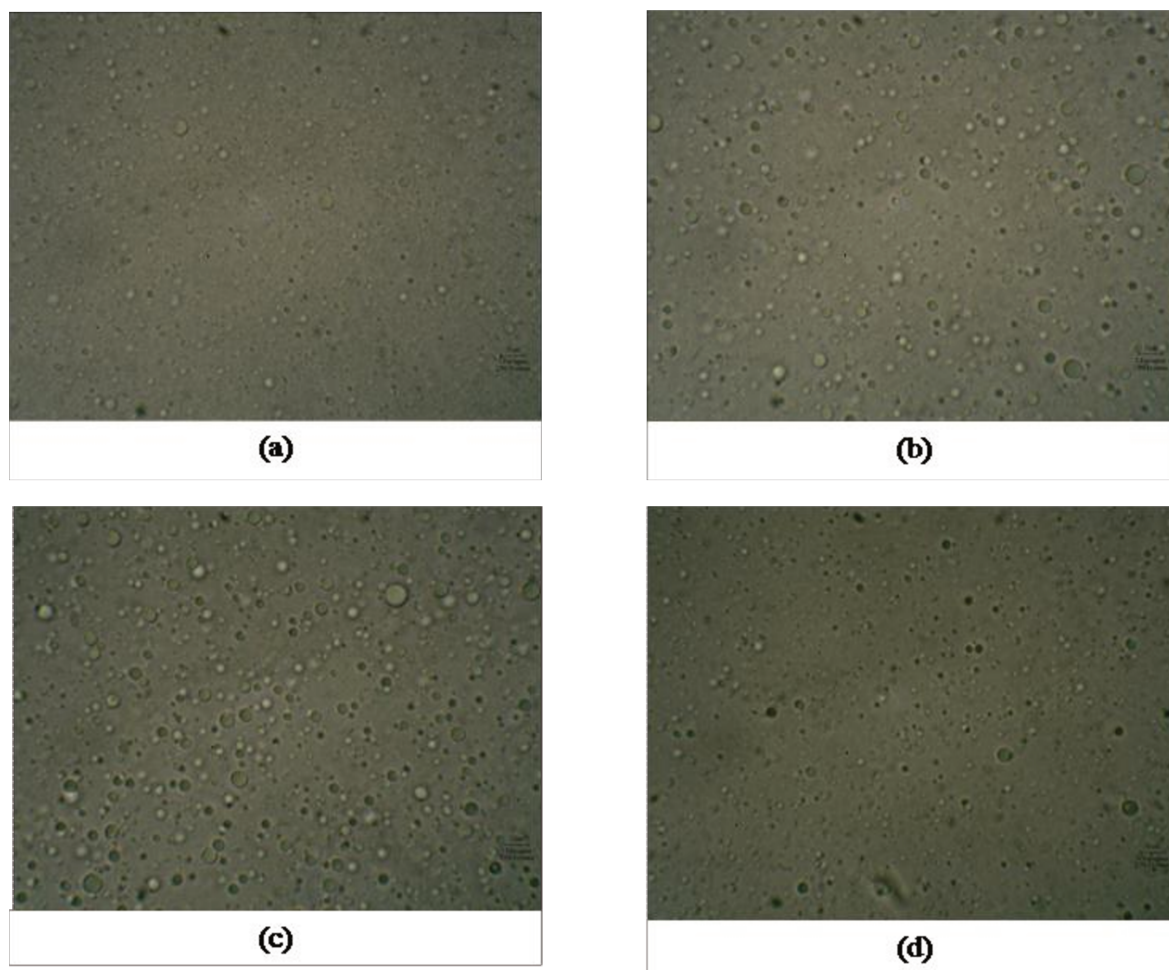


Figura 5.18. Microscopia ótica das emulsões pré-homogeneizadas pelo ultraturrax (14.000 rpm por 5 minutos) e homogeneizadas através de um homogeneizador a alta pressão nas condições otimizadas do processo (30% Sólidos, 15% Óleo/Sólidos e 650 bar) (a) 1 passagem, (b) 2 passagens, (c) 3 passagens e (d) 4 passagens. Objetiva 100x com optovar 1.25x.

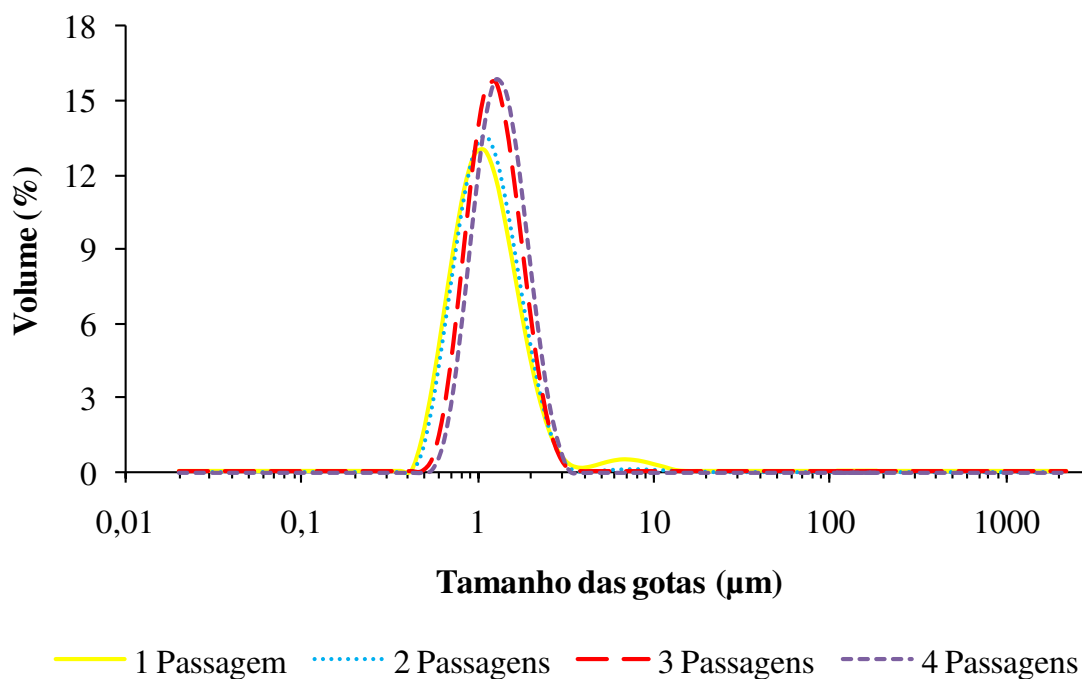


Figura 5.19. Distribuição do tamanho das gotas das emulsões produzidas na condição ótima do planejamento experimental (30% Sólidos, 15% Óleo/Sólidos e 650 bar), homogeneizadas a alta pressão e variando o número de passagens pelo homogeneizador.

As distribuições foram do tipo unimodal, com 0,5% das gotículas homogeneizadas em um ciclo apresentando leve coalescência. Já as gotículas homogeneizadas com 4 ciclos, apresentaram os maiores tamanhos, provavelmente pela elevada energia da emulsificação. Conclui-se, portanto, que 1 ou 2 ciclos de homogeneização, fornecem a energia necessária para conseguir emulsões com partículas finas e estáveis à coalescência.

5.5.1.3. Comportamento reológico das emulsões obtidas com diferentes ciclos através do homogeneizador a alta pressão.

Os valores de viscosidade obtidos para as diferentes emulsões estão apresentados na Tabela 5.31.

Tabela 5.31. *Comportamento reológico das emulsões produzidas em altas pressões com diferentes números de ciclos*

Amostra	Viscosidade						
	Lei da Potência				Newtoniano		
	k (Pa.s ⁿ)	n	R^2	Erro (%)	μ (Pa.s)	R^2	Erro (%)
1 passagem	0,0103	0,9528	0,9999	0,24	0,0076	0,9995	0,01
2 passagens	0,0083	0,9623	1	0,04	0,0067	0,9997	0,01
3 passagens	0,0075	0,9638	1	0,08	0,0060	0,9997	0,01
4 passagens	0,0064	0,9548	1	0,02	0,0049	0,9998	0,01

Todas as emulsões produzidas com diferentes número de passagens pelo homogeneizador a alta pressão, apresentaram índices de escoamento próximos a 1, sendo portanto consideradas como fluidos Newtonianos. O aumento do número de ciclos através do homogeneizador a alta pressão, resultou em uma diminuição da viscosidade e consequentemente em emulsões mais instáveis com possibilidade de coalescência (Tabela 5.30). Já as emulsões obtidas com apenas um ciclo de homogeneização, apresentaram maiores viscosidades e menores tamanhos de gotículas (0,97 μm).

Kim, Morr & Schenz (1996) microencapsulando óleo de laranja em uma concentração de sólidos totais de 10% e com goma arábica e isolado protéico do soro de leite como material de parede, reportaram valores de viscosidade de 0,006 Pa.s e 0,002 Pa.s, respectivamente, observando um pequeno aumento na viscosidade das emulsões, com o aumento da pressão de homogeneização para 206 bar (0,0078 Pa.s para goma arábica e 0,0027 Pa.s para isolado protéico do soro de leite).

O comportamento reológico das emulsões obtidas está apresentado nas Figuras 5.20 e 5.21.

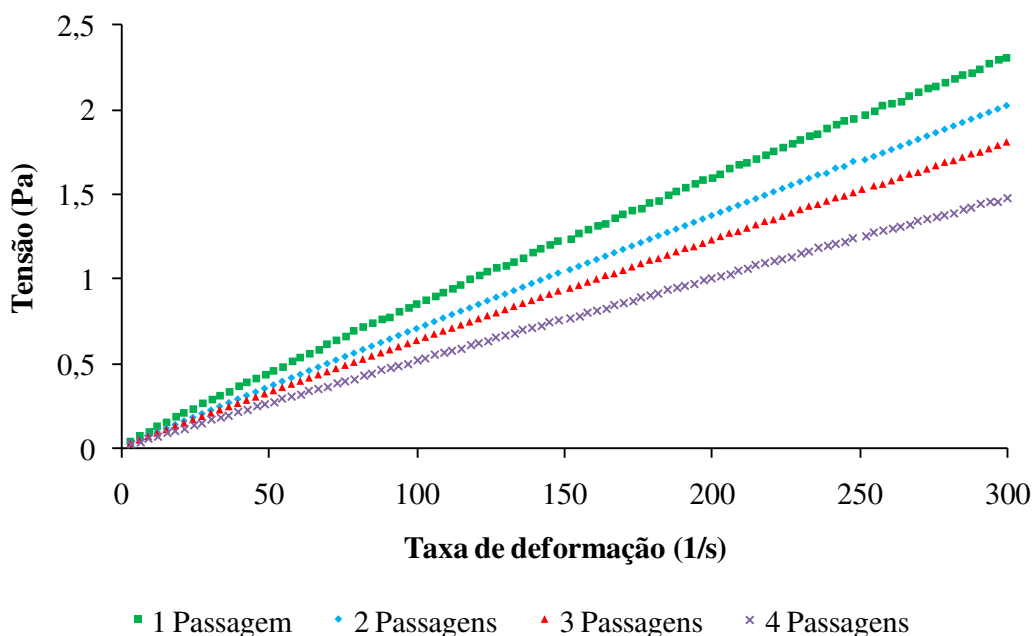


Figura 5.20. Curvas de escoamento para as emulsões produzidas nas condições otimizadas do processo (30% Sólidos, 15% Óleo/Sólidos e 650 bar) (a) 1 passagem, (b) 2 passagens, (c) 3 passagens e (d) 4 passagens.

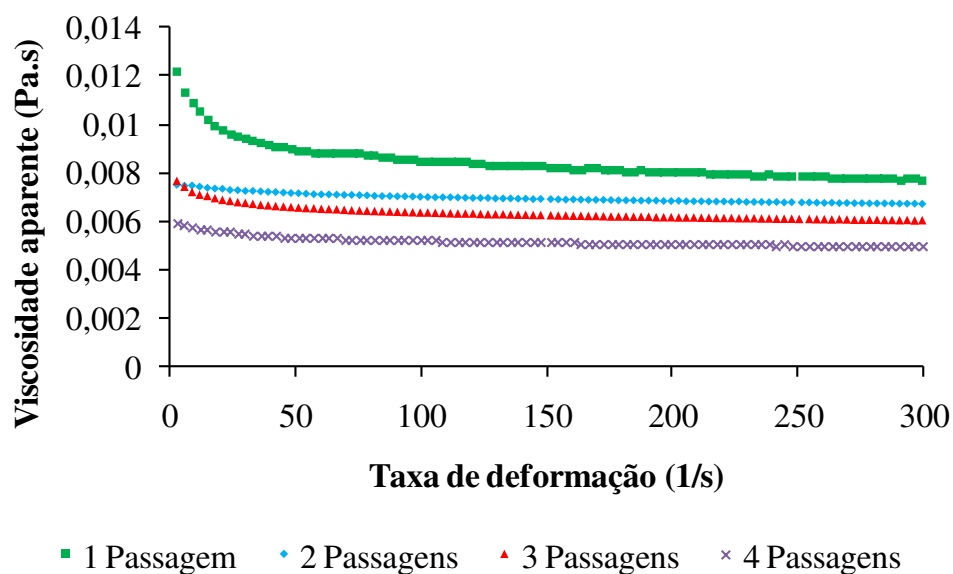


Figura 5.21. Curvas de viscosidade versus a taxa de deformação para as emulsões produzidas nas condições otimizadas do processo (30% Sólidos, 15% Óleo/Sólidos e 650 bar) (a) 1 passagem, (b) 2 passagens, (c) 3 passagens e (d) 4 passagens experimental.

5.5.1.4. Óleo total na emulsão

A Tabela 5.32, apresenta a temperatura das emulsões à saída do homogeneizador e a retenção de óleo total nas emulsões.

Tabela 5.32. Retenção de óleo para as emulsões homogeneizadas com diferentes números de ciclos através do homogeneizador a alta pressão

Ensaio	T° saída homogeneizador (°C)	Óleo total na emulsão (%)
1 passagem	42,05	91,51±1,10 ^a
2 passagens	49,3	91,16±0,08 ^a
3 passagens	53,6	87,18±3,10 ^{ab}
4 passagens	59,9	83,70±1,99 ^b

Letras diferentes indicam diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$).

Foi observado que o teor de óleo retido nas emulsões diminuiu com o aumento do número de ciclos através do homogeneizador a alta pressão, provavelmente pelo maior tamanho destas gotas, que podem não ter sido cobertas na sua totalidade pelo emulsificante, além das altas temperaturas de saída do homogeneizador nestas emulsões, que resultaram em perdas do óleo que não foi protegido pela matriz; no entanto, a possibilidade da recuperação incompleta do óleo no processo de destilação também pode ser considerada.

Estas diminuições na retenção também podem estar associadas com o maior tamanho das gotículas quando homogeneizadas em 3 e 4 ciclos (Tabela 5.30), resultando em emulsões instáveis e susceptíveis à coalescência pelas altas pressões de homogeneização. Além da pressão durante o processo de homogeneização a altas pressões, o intenso cisalhamento da emulsão contra as válvulas produz uma grande quantidade de energia mecânica que é parcialmente dissipada na forma de calor no fluido, aumentando sua temperatura (SANDRA & DALGLEISH, 2005).

5.5.2. Avaliação das micropartículas.

A caracterização dos pós obtidos por diferentes ciclos da emulsão no homogeneizador a alta pressão quanto à higroscopicidade, atividade de água, umidade, densidade aparente, assim como a temperatura de saída do ar do secador esta apresentada na Tabela 5.33.

Tabela 5.33. Valores de temperatura de saída do secador, higroscopicidade, atividade de água, umidade e densidade para os pós produzidos nas condições otimizadas do processo, obtidas a partir do planejamento experimental (30% Sólidos, 15% Óleo/Sólidos e 650 bar) através de secagem de emulsões homogeneizadas a alta pressão, variando o número de passagens pelo homogeneizador.

Ensaio	T° de saída secador (°C)	Higroscopicidade (g/100g)	A _w	Umidade b.u (%)	ρ _{aparente} (g/cm ³)
1 passagem	109±2	14,50±1,05 ^a	0,12±0,01 ^a	0,91±0,03 ^a	0,351±0,001 ^a
2 passagens	107±3	13,95±0,21 ^{ab}	0,11±0,01 ^a	0,98±0,05 ^a	0,356±0,01 ^a
3 passagens	109±3	13,60±0,16 ^b	0,06±0,01 ^b	0,62±0,09 ^b	0,345±0,01 ^a
4 passagens	105±3	14,33±0,16 ^a	0,10±0,01 ^a	0,64±0,03 ^b	0,350±0,01 ^a

Letras diferentes indicam diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$).

Os valores de higroscopicidade foram menores para as microcápsulas produzidas com 3 ciclos. Tal resultado pode estar relacionado com o menor tamanho das partículas destes pós (Tabela 5.35).

Foi observado que as amostras produzidas com 3 ciclos de homogeneização, apresentaram os menores teores de atividade de água. Embora esta resposta foi muito próxima para todas as amostras, esta condição pode favorecer a estabilidade das partículas durante o armazenamento.

Os valores de umidade das partículas foram menores que 1%. As amostras homogeneizadas com 1 e 2 ciclos não apresentaram diferença significativa entre si. O pó obtido a partir da emulsão homogeneizada com 2 passagens apresentou uma umidade um pouco mais elevada, apesar da diferença ter sido pequena.

A densidade aparente das partículas obtidas foi muito próxima para os diferentes ciclos de homogeneização avaliados. Não foi observada diferença estatisticamente significativa entre as amostras.

A Tabela 5.34 apresenta os valores para a retenção de óleo total nos pós, o teor de óleo superficial, a eficiência de encapsulação e a retenção de óleo.

Tabela 5.34. Valores de óleo total no pó, óleo superficial, eficiência de encapsulação e retenção de óleo para os pós produzidos nas condições otimizadas do processo, obtidas a partir do planejamento experimental (30% Sólidos, 15% Óleo/Sólidos e 650 bar) através de secagem de emulsões homogeneizadas a alta pressão, variando o número de passagens pelo homogeneizador.

Ensaio	Óleo total no pó (%)	Óleo superficial (mg/100g)	Eficiência de encapsulação (%)	Retenção de óleo (%)
1 passagem	84,87±0,52 ^a	65,00±6,35 ^{ab}	77,22±0,04 ^a	77,66±0,47 ^a
2 passagens	84,37±0,92 ^a	75,90±1,25 ^a	76,41±0,01 ^b	76,91±0,83 ^a
3 passagens	85,77±0,87 ^a	64,94±3,09 ^{ac}	74,35±0,02 ^c	74,78±0,75 ^b
4 passagens	89,06±0,79 ^b	54,71±4,60 ^{bc}	74,18±0,03 ^d	74,55±0,66 ^b

Letras diferentes indicam diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$).

O pó obtido pela emulsão homogeneizada com 4 ciclos foi o que apresentou a maior quantidade de óleo, enquanto que as demais amostras não apresentaram diferença significativa entre si. Em relação à porcentagem de óleo superficial, a quantidade de óleo diminuiu em emulsões com maiores ciclos de passagens pelo homogeneizador, embora tenha sido observado que estas partículas apresentaram os maiores tamanhos das gotas da emulsão (Tabela 5.30).

Os valores de eficiência de encapsulação variaram de 74,18 a 77,22%. Todas as cápsulas apresentaram diferença significativa entre si, sendo que as obtidas por apenas 1 ciclo apresentaram valores maiores de eficiência de encapsulação. Esse resultado pode estar relacionado ao menor diâmetro médio das gotas da emulsão com 1 ciclo (0,97 μm). Já as partículas com 3 e 4 ciclos de passagens pelo homogeneizador apresentaram as menores eficiências de encapsulação; tal resultado pode estar associado com as altas temperaturas de saída do homogeneizador (60°C) o que pode ter ocasionado a perda do óleo que não foi protegido pelo material de parede. Embora por estas gotas apresentarem maior tamanho e menor área superficial, aparentemente favorecendo a retenção de óleo, levaram maior tempo para a formação do filme em torno das gotas atomizadas durante o processo de secagem, resultando em menores eficiências de encapsulação.

Soottitawat et al. (2003) estudando o tamanho das gotas da emulsão sobre as propriedades do d-limoneno encapsulado por secagem por *spray*, observaram que gotas

maiores seriam reduzidas a menores tamanhos pelo grande gradiente de velocidade e a turbulência na parede da emulsão sobre a superfície do atomizador rotativo; sendo algumas destas gotas desintegradas e evaporadas durante a atomização, explicando o menor tamanho de partícula e a maior perda de *flavors* em gotas maiores durante a secagem por atomização.

5.5.3. Distribuição do tamanho de partículas

Na Figura 5.22 estão apresentados os resultados da distribuição do tamanho de partículas das microcápsulas produzidas na condição ótima do planejamento experimental e homogeneizadas a alta pressão variando-se o número de passagens pelo homogeneizador; já na Tabela 5.35, estão apresentados os valores do diâmetro médio desta distribuição.

Tabela 5.35. Valores do diâmetro médio das microcápsulas produzidas nas condições otimizadas do processo (30% Sólidos, 15% Óleo/Sólidos e 650 bar), pré-homogeneizadas pelo ultraturrax e homogeneizadas a alta pressão, variando-se o número de passagens a través do homogeneizador.

Ensaio	Diâmetro médio ($d_{4,3}$) (μm)
1 Passagem	12,44 $\pm$ 0,47 ^a
2 Passagens	12,54 $\pm$ 0,20 ^a
3 Passagens	10,21 $\pm$ 0,06 ^b
4 Passagens	10,49 $\pm$ 0,05 ^b

Letras diferentes indicam diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$).

Foi observado que as emulsões homogeneizadas com 4 ciclos que tiveram o maior tamanho das gotas da emulsão, apresentaram um dos menores tamanhos de partícula; enquanto as partículas obtidas com 2 ciclos que tiveram o maior tamanho de partículas, apresentaram o menor tamanho médio das gotas na emulsão (1,18 μm). Este fato indica que gotículas menores foram encapsuladas em partículas maiores, provavelmente porque as emulsão homogeneizadas em 1 e 2 ciclos, apresentaram maiores viscosidades (Tabela 5.31).

Partículas maiores apresentam menores áreas superficiais, porém, esperou-se que microcápsulas maiores apresentassem menores teores de óleo superficial. No entanto, segundo os resultados mostrados na Tabela 5.34, verificou-se que as maiores partículas

tiveram maiores conteúdos de óleo superficial. Assim, não foi observada relação direta entre o tamanho das cápsulas e o conteúdo de óleo superficial.

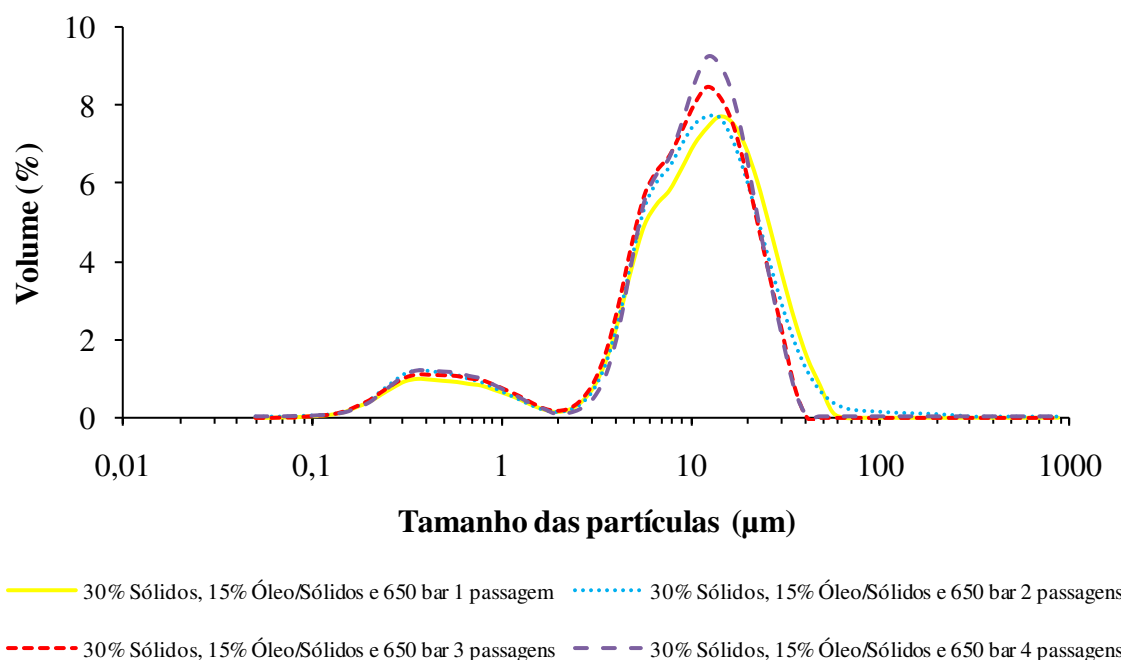


Figura 5.22. Distribuição do tamanho de partículas das microcápsulas produzidas na condição ótima do planejamento experimental (30% Sólidos, 15% Óleo/Sólidos e 650 bar), homogeneizadas a alta pressão e variando o número de passagens pelo homogeneizador.

Foi observado uma distribuição bimodal para todas as micropartículas obtidas com diferentes números de passagens através do homogeneizador. Nenhuma das amostras apresentou aglomeração.

Finalmente como as amostras que apresentaram os maiores valores de eficiência de encapsulação e retenção de óleo com relação ao óleo inicial nas emulsões foram as homogeneizadas apenas em um ciclo, esta foi a condição escolhida para otimizar o número de passagens das emulsões através do homogeneizador.

5.6. Avaliação dos diferentes materiais de parede

Para simplificar a apresentação dos resultados, quando foram empregadas misturas de concentrado protéico do soro de leite (CPS) e maltodextrina (MD) ou de goma arábica (GA) e maltodextrina para a formulação das emulsões, só será mencionada a porcentagem

de concentrado protéico do soro de leite ou a porcentagem de goma arábica utilizada no processo; sendo que a porcentagem restante corresponde à maltodextrina DE 20. Quando se empregou o material puro, se abreviou como 100% de proteína ou 100% de goma.

Nesta parte do estudo foram avaliadas misturas de goma arábica com maltodextrina DE 20 e de concentrado protéico do soro de leite com maltodextrina DE 20 ou goma arábica e concentrado protéico do soro de leite puros nas condições otimizadas do planejamento experimental (30% sólidos totais, 15% óleo em relação aos sólidos e 650 bar) e 1 ciclo através do homogeneizador a alta pressão. O objetivo foi analisar em qual dos materiais empregados obteve-se melhor desempenho sobre as respostas estudadas e determinar se o concentrado protéico de soro de leite pode ser um possível substituto para a goma arábica.

5.6.1. Emulsões

As emulsões preparadas foram avaliadas quanto à sua estabilidade, tamanho médio das gotas da emulsão, comportamento reológico, e óleo total nas emulsões.

5.6.1.1. Estabilidade das emulsões formadas por diferentes materiais de parede.

O estudo de estabilidade das emulsões em provetas mostrou que todas as emulsões preparadas com diferentes materiais de parede foram estáveis quando observadas durante um período de 24 horas.

Kim, Morr & Schenz (1996), microencapsulando óleo de laranja e avaliando a estabilidade das emulsões produzidas com goma arábica, isolado protéico do soro de leite e caseinato de sódio durante 10 dias, observaram que as emulsões com isolado protéico do soro de leite foram as mais estáveis, enquanto as gotículas estabilizadas com goma arábica apareceram incompletas e descontínuas, indicando este fato como uma possível causa para a sua pobre estabilidade física (agregação ou coalescência das gotas de óleo) e uma provável tendência à torná-las susceptíveis à degradação química durante a secagem e o armazenamento. Estes autores reportaram também, que altas pressões de homogeneização resultaram em uma leve melhoria quanto à estabilidade física das emulsões.

5.6.1.2. Distribuição do tamanho de partículas das gotas da emulsão.

Na Tabela 5.36 estão descritos os valores dos tamanhos médios das gotas das emulsões formadas a partir de diferentes materiais de parede.

Tabela 5.36. Valores do diâmetro médio das gotas das emulsões produzidas na condição otimizada do planejamento experimental (30% de Sólidos, 15% de Óleo/Sólidos e 650 bar), formadas a partir de diferentes materiais de parede.

Ensaio	T° saída do homogeneizador (°C)	Diâmetro médio ($d_{3,2}$) (µm)
25% Proteína	42,05	1,27±0,03 ^d
50% Proteína	40,8	1,58±0,06 ^a
75% Proteína	38,5	1,79±0,07 ^e
100% Proteína	44,9	1,91±0,01 ^f
25% Goma	42,3	1,52±0,005 ^{bc}
50% Goma	43,2	1,55±0,01 ^{ab}
75% Goma	39,8	1,52±0,001 ^{bc}
100% Goma	46,1	1,48±0,01 ^c

Letras diferentes indicam diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$).

Foi observado que emulsões constituídas por altas concentrações de goma arábica apresentaram menores tamanhos de partículas do que as constituídas por altos teores de concentrado protéico do soro de leite. Estas diferenças no tamanho das gotas da emulsão podem ser explicadas pelas maiores viscosidades apresentadas pelas emulsões constituídas por goma arábica (Tabela 5.37), limitando o movimento das gotas. Da mesma maneira, não foi observada diferença estatisticamente significativa entre as amostras quando foram empregadas diferentes proporções de maltodextrina: goma arábica.

Para as emulsões obtidas com misturas de concentrado protéico de soro de leite e maltodextrina foi observado que as gotículas de menor tamanho foram obtidas em baixos teores de proteína; tamanho que aumentou com o aumento do teor de proteína nas misturas. Tal fato, pode estar relacionado com as taxas de cisalhamento geradas no homogeneizador a alta pressão, que provocaram o aumento da temperatura da emulsão (44,9°C), podendo ter sido reduzida a capacidade estabilizante das proteínas. O tratamento térmico induz o desdobramento das proteínas, o qual modifica a natureza da ligação, resultando na diminuição da capacidade de associação (DAMODARAN & KINSELLA, 1981). Millqvist-

Fureby, Elofsson & Bergenstahl (2001), reportaram que o processo de secagem por *spray* resultou em uma desnaturação e agregação da β -lactoglobulina, e que os tratamentos térmicos de proteínas de soro de leite afetam as propriedades funcionais dos pós, provavelmente pela desnaturação das proteínas.

As Figuras 5.23 e 5.24 apresentam as microscopias óticas das emulsões e as distribuições de tamanho das gotas, respectivamente.

Todas as emulsões preparadas a partir de diferentes materiais de parede exibiram uma distribuição de tamanho de gotas unimodal e relativamente estreita.

Os diâmetros das gotas da emulsão variaram de 1,27 a 1,91 μm . As emulsões produzidas a partir de concentrado protéico do soro de leite apresentaram distribuição do tamanho mais ampla, aumentando com o aumento do teor de proteína. As amostras preparadas com goma arábica apresentaram menores dispersões, sendo que não houve diferença entre estas amostras independentemente da concentração de goma.

Bae & Lee (2008) estudando a encapsulação de óleo de abacate por secagem por *spray* usando materiais de parede constituídos por isolado protéico do soro de leite ou misturas de isolado protéico do soro de leite:maltodextrina DE5, observaram dois padrões distintos de distribuição, que foram atribuídos às diferentes concentrações de isolado protéico do soro de leite e maltodextrina, onde as emulsões com menores teores de proteína apresentaram uma distribuição bimodal, com gotículas de maior tamanho.

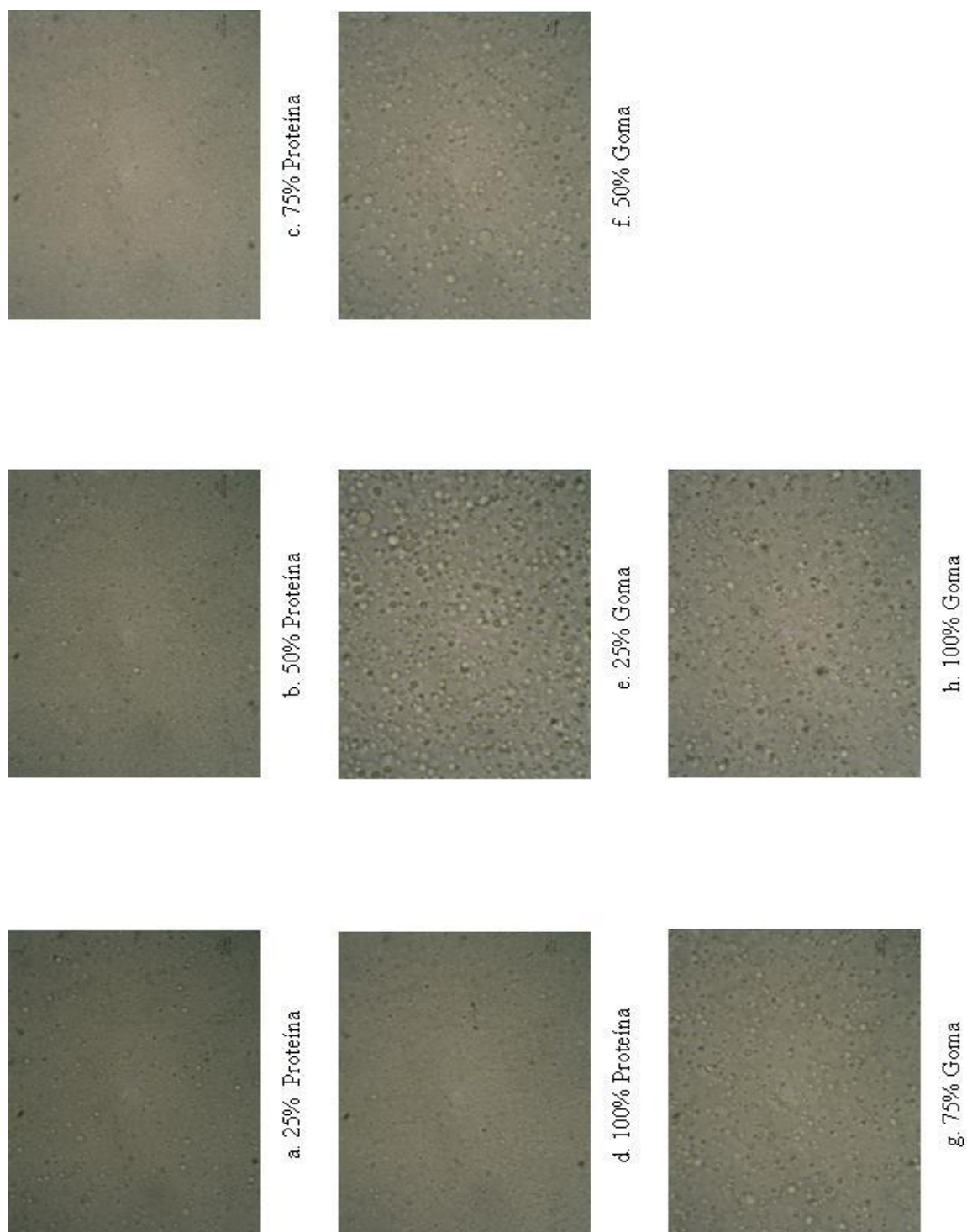


Figura 5.23. Microscopia ótica das emulsões formadas a partir de diferentes materiais de parede. Objetiva 100x com optovar 1.25x.

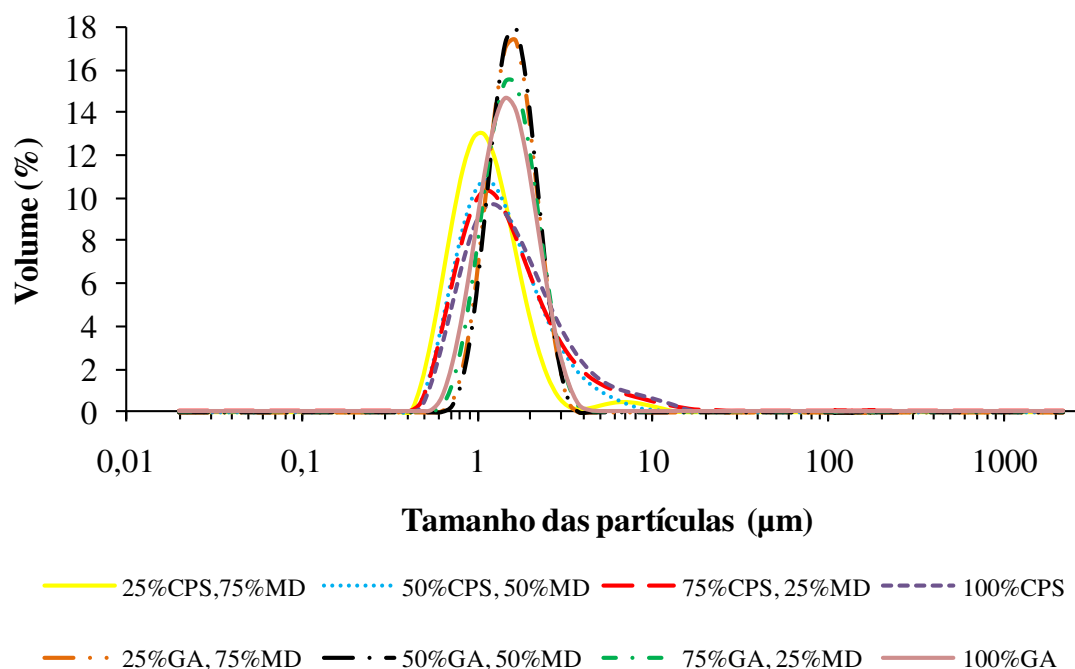


Figura 5.24. Distribuição do tamanho de partículas das emulsões produzidas na condição otimizada do planejamento experimental (30% Sólidos, 15% Óleo/Sólidos e 650 bar), formadas a partir de diferentes materiais de parede.

5.6.1.3. Comportamento reológico.

Foi medida a viscosidade das emulsões, para encontrar o efeito dos diferentes materiais de parede sobre as propriedades dos pós resultantes. O comportamento reológico das emulsões preparadas a partir de diferentes materiais de parede está apresentado nas Figuras 5.25 e 5.26.

Os dados experimentais das curvas obtidas foram ajustados com os modelos Newtoniano e Lei da Potência. Os valores dos parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos aos dados experimentais, e também os valores do desvio relativo médio (E) e os coeficientes de determinação (R^2) estão descritos na Tabela 5.37.

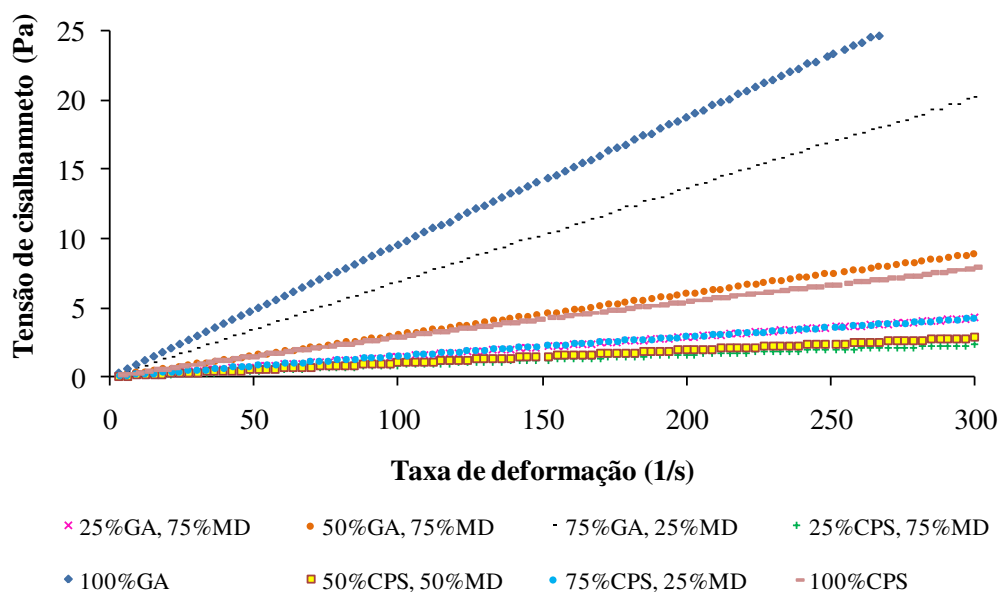


Figura 5.25. Curvas de escoamento para as emulsões produzidas nas condições otimizadas do processo (30% Sólidos, 15% Óleo/Sólidos e 650 bar) a partir de diferentes materiais de parede.

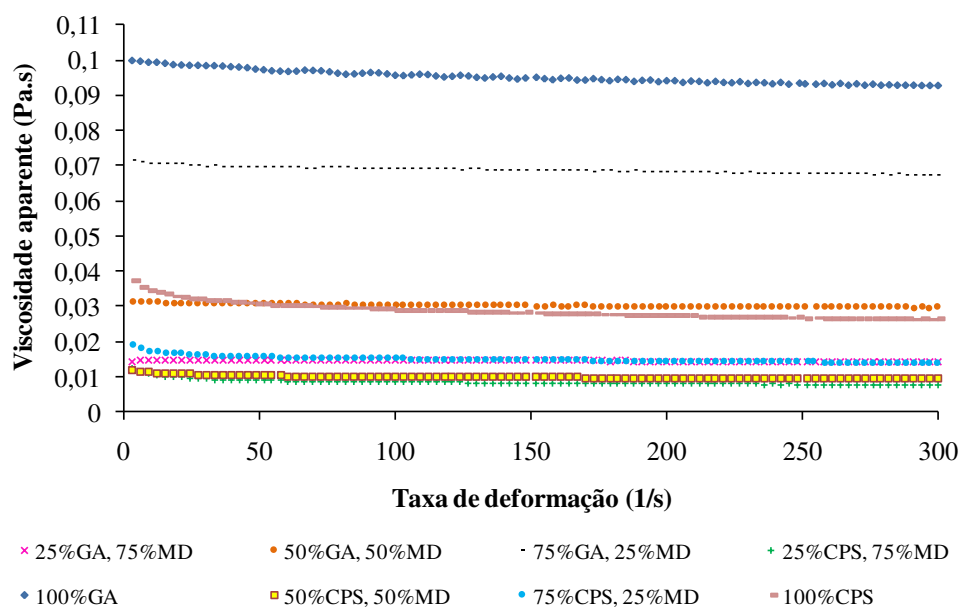


Figura 5.26. Curvas de viscosidade versus taxa de deformação para as emulsões produzidas nas condições otimizadas do processo (30% Sólidos, 15% Óleo/Sólidos e 650 bar) a partir de diferentes materiais de parede.

Tabela 5.37. *Parâmetros de ajuste do modelo Newtoniano e da Lei da Potência aos dados experimentais das emulsões produzidas nas condições otimizadas do processo (30% de Sólidos, 15% de Óleo/Sólidos e 650 bar) a partir de diferentes materiais de parede.*

Emulsão	Lei da Potência				Newtoniano		
Materiais de parede	k (Pa.s ⁿ)	n	R^2	E (%)	μ (Pa.s)	R^2	E (%)
CPS:MD (25:75)	0,0103	0,9528	0,9999	0,24	0,0076	0,9995	0,01
CPS:MD (50:50)	0,0122	0,9564	1	0,05	0,0093	0,9996	0,02
CPS:MD (75:25)	0,0200	0,9389	1	0,07	0,0139	0,9994	0,03
CPS:MD (100:0)	0,0416	0,9212	0,9999	0,08	0,0258	0,9987	0,01
GA:MD (25:75)	0,0155	0,9874	0,9999	0,03	0,0142	0,9998	0,02
GA:MD (50:50)	0,0326	0,9853	1	0,16	0,0297	0,9999	0,08
GA:MD (75:25)	0,0740	0,9852	1	0,24	0,0674	0,9999	0,07
GA:MD (100:0)	0,1049	0,9788	1	0,09	0,0920	0,9998	0,04

Conforme a Tabela 5.37, os dados experimentais apresentaram bons ajustes, com valores de erros relativos inferiores a 0,24% e com valores de R^2 maiores que 0,9212. Como os valores de índice de escoamento n foram muito próximos de 1, as emulsões analisadas foram consideradas como fluidos Newtonianos.

Para as amostras preparadas com concentrado protéico do soro de leite foi observado que a viscosidade aumentou com o aumento da proporção de concentrado protéico do soro de leite, tendência que também foi seguida pelas amostras preparadas com goma arábica.

Bae & Lee (2008) estudando a encapsulação de óleo de abacate em matrizes constituídas por isolado protéico do soro de leite e maltodextrina, também reportaram comportamento Newtoniano para todas as emulsões testadas, observando altas viscosidades com o aumento do teor de maltodextrina na emulsão, relacionando este fato com que a maltodextrina DE5, com baixa DE, contém muitas unidades de cadeias lineares e ramificadas que podem apresentar algumas características de viscosidade como as do amido. No entanto, em emulsões constituídas por 100% de isolado protéico do soro de leite, a viscosidade diminuiu ligeiramente com o aumento da taxa de deformação. Os autores relacionaram este fenômeno com o fato de que algumas gotas de óleo que tinham floculado foram segregadas durante a medição da viscosidade. Também observaram que as

viscosidades foram afetadas pelas proporções isolado protéico do soro de leite:maltodextrina, embora as diferenças tenham sido pequenas. No entanto, não foi possível determinar se a pouca diferença poderia ter impacto sobre o processo de secagem e sobre a formação e as propriedades das partículas em pó.

Beristain, García & Vernon-Carter (1999) estudaram a microencapsulação de óleo de laranja em misturas de goma mesquita : maltodextrina com um teor de sólidos de 30%. Estes autores reportaram dados de viscosidade na faixa de 0,099 a 0,81 Pa.s para as relações de goma mesquite: maltodextrina DE10 de 0:1 e 4:1, respectivamente, observando que a viscosidade aumentou com o aumento do teor de goma. Estes valores foram superiores aos encontrados neste estudo, provavelmente pelos diferentes tipos de goma e grau de dextrose equivalente das maltodextrinas.

5.6.1.4. Óleo total na emulsão

A Tabela 5.38 apresenta os valores de óleo total para as emulsões obtidas a partir de diferentes materiais de parede.

Tabela 5.38. Retenção de óleo para as emulsões homogeneizadas com diferentes materiais de parede

Ensaio	Óleo total na emulsão (%)
25% Proteína	92,14±0,90 ^a
50% Proteína	93,11±0,38 ^a
75% Proteína	93,55±1,23 ^a
100% Proteína	98,87±1,46 ^b
25% Goma	92,61±1,20 ^a
50% Goma	92,19±0,46 ^a
75% Goma	91,05±0,50 ^a
100% Goma	87,38±1,71 ^a

Letras diferentes indicam diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$).

Os valores obtidos para o óleo total na emulsão variaram entre 87,38% (100% goma) e 98,87% (100% proteína). Nota-se que a maior retenção de óleo foi para a emulsão constituída por 100% de concentrado protéico do soro de leite, embora tenha apresentado o maior tamanho das gotas. Para as demais amostras, não foi observada diferença

estatisticamente significativa na retenção do óleo na emulsão. Estes valores estão de acordo com os observados por Kim & Morr (1996), que apresentaram valores de retenção de óleo na emulsão variando de 96,3% a 99,3% para goma arábica e isolado protéico do soro de leite respectivamente, durante a microencapsulação de óleo de laranja.

5.6.2 Caracterização dos pós obtidos por diferentes materiais de parede.

As micropartículas obtidas foram caracterizadas quanto à higroscopicidade, atividade de água, umidade, densidade aparente, óleo total no pó, óleo superficial, eficiência de encapsulação, retenção de óleo e microscopia eletrônica de varredura.

5.6.2.1. Higroscopicidade.

Os valores de higroscopicidade obtidos para as cápsulas a partir de diferentes materiais de parede, estão apresentados na Tabela 5.39.

Tabela 5.39. Higroscopicidade das microcápsulas de óleo de laranja produzidas a partir de diferentes materiais de parede.

Ensaio	T° de saída secador (°C)	Higroscopicidade (g/100g)
25% Proteína	109±2	13,76±1,05 ^a
50% Proteína	106±5	12,41±0,08 ^b
75% Proteína	107±8	12,11±0,10 ^b
100% Proteína	108±2	13,10±0,10 ^{ab}
25% Goma	107±7	15,79±0,10 ^c
50% Goma	106±3	16,37±0,04 ^c
75% Goma	104±5	16,22±0,01 ^c
100% Goma	94±5	17,65±0,09 ^d

Letras diferentes indicam diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$).

As microcápsulas constituídas por goma arábica como material de parede apresentaram os valores de higroscopicidade mais altos, enquanto as amostras produzidas a partir de misturas de maltodextrina e concentrado protéico de soro de leite apresentaram menores valores. Para as matrizes com goma arábica, a higroscopicidade diminuiu com o aumento da quantidade de maltodextrina, pelo fato da maltodextrina ser um material de baixa higroscopicidade (TONON, BRABET & HUBINGER, 2008). A maior higroscopicidade das matrizes com goma arábica também poderia ser explicada pelo fato

que a goma arábica apresenta maior número de ramificações com grupos hidrofílicos na sua estrutura do que a maltodextrina, absorvendo mais água a maiores concentrações.

Nas combinações de maltodextrina e proteína, o maior valor para a higroscopicidade foi observado nas partículas com 25% de concentrado protéico do soro de leite, fato que pode estar relacionado a estes pós apresentarem um dos teores mais baixos de umidade (Tabela 5.40), resultando em um maior gradiente de concentração de água, sendo, porém mais higroscópicas.

Cai & Corke (2000), estudando a secagem por atomização de pigmentos de betacianina com maltodextrina DE 15, reportaram um valor médio de higroscopicidade de 47,5 g/100g, valor este significativamente menor do que os pigmentos secos sem adição de maltodextrina (118,3 g/100g), apontando que a maltodextrina como agente carreador pode reduzir a higroscopicidade das micropartículas.

Tonon, Brabet & Hubinger (2008) estudando a encapsulação de polpa de açaí por secagem por *spray*, reportaram uma relação inversamente proporcional entre o teor de umidade e a higroscopicidade. Estes autores relacionaram tal fato com o maior gradiente de concentração entre as partículas com baixos teores de umidade e o ar circundante.

A liberação dos *flavors* está relacionada com a absorção de água pelos materiais de parede. A água começa a penetrar a superfície das paredes das partículas secas, seguida pela formação de fissuras na superfície e conseqüentemente a liberação do *flavor* (YOSHII, et al., 2001).

5.6.2.2. Atividade de água e umidade das micropartículas.

Os valores de atividade de água e umidade das microcápsulas de óleo de laranja obtidas a partir de diferentes materiais de parede estão apresentados na Tabela 5.40.

Não houve diferença significativa ($p \leq 0,05$) para a atividade de água entre os pós preparados com diferentes materiais de parede. Os pós apresentaram baixas a_w com valores entre 0,124 (100% goma arábica) e 0,267 (75% concentrado protéico do soro de leite), condição que é favorável para manter a estrutura das cápsulas, inibir o crescimento de microorganismos e evitar o escurecimento não enzimático.

Tabela 5.40. Atividade de água e umidade das microcápsulas de óleo de laranja produzidas a partir de diferentes materiais de parede.

Ensaio	A _w	Umidade b.u (%)
25% Proteína	0,195±0,03 ^a	0,91±0,03 ^a
50% Proteína	0,246±0,02 ^a	0,66±0,09 ^b
75% Proteína	0,267±0,01 ^a	1,29±0,08 ^e
100% Proteína	0,194±0,02 ^a	1,60±0,09 ^f
25% Goma	0,220±0,02 ^a	0,52±0,08 ^{bc}
50% Goma	0,193±0,08 ^a	0,41±0,02 ^{cd}
75% Goma	0,173±0,02 ^a	0,63±0,09 ^{bd}
100% Goma	0,124±0,02 ^a	0,72±0,04 ^{ab}

Letras diferentes indicam diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$).

O teor de umidade das oito formulações esteve na faixa de 0,41% a 1,6% para as microcápsulas produzidas com 50% de goma e 100% de proteína, respectivamente. Bhandari et al. (1992) estudaram a relação entre o teor de umidade dos pós e a viscosidade da emulsão líquida antes da secagem, reportando uma relação proporcional entre estas respostas. Este fato explica os menores teores de umidade nas partículas constituídas por goma arábica pois estes materiais apresentaram valores de viscosidade maiores (Tabela 5.37). O menor teor de umidade das emulsões produzidas com goma arábica também pode estar relacionado com os menores tamanhos destas gotas (Tabela 5.36), que resultam na evaporação mais rápida da água das emulsões.

Em geral, o teor de umidade aumentou com o aumento na quantidade de concentrado protéico do soro de leite e goma arábica, enquanto a atividade de água diminuiu para as microcápsulas produzidas com maiores teores destes materiais, ou seja, o teor de umidade e a atividade de água foram inversamente proporcionais. O teor de umidade dos pós secos por atomização é fortemente determinado pela umidade relativa do ar no secador.

Sootitawat et al. (2003) estudando o efeito do tamanho das gotas da emulsão sobre a retenção de *flavor*, não encontraram efeito do tamanho das gotas da emulsão e do tipo de material de parede sobre o teor de umidade das partículas secas, que deve estar diretamente relacionado com as condições de secagem.

Bae & Lee (2008) estudando a encapsulação de óleo de abacate em matrizes constituídas por isolado protéico do soro de leite ou misturas de isolado protéico do soro de leite:maltodextrina, reportaram que os teores de umidade estiveram na faixa de 2,24 a 2,89% e que não diferiram significativamente entre os pós, assim o conteúdo de umidade não influenciou nos valores de eficiência de microencapsulação entre as amostras.

5.6.2.3. Densidade aparente.

Os valores de densidade aparente das microcápsulas de óleo de laranja obtidas a partir de diferentes materiais de parede estão apresentados na Tabela 5.41.

Tabela 5.41. Densidade aparente das microcápsulas de óleo de laranja produzidas a partir de diferentes materiais de parede.

Ensaio	$\rho_{\text{aparente}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$
25% Proteína	0,35±0,01 ^a
50% Proteína	0,33±0,01 ^{ab}
75% Proteína	0,30±0,03 ^b
100% Proteína	0,30±0,01 ^b
25% Goma	0,45±0,02 ^c
50% Goma	0,46±0,01 ^c
75% Goma	0,40±0,01 ^d
100% Goma	0,47±0,02 ^c

Letras diferentes indicam diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$).

No presente estudo as densidades dos pós variaram de 0,298 a 0,469 g/cm³. Microcápsulas produzidas a partir de concentrado protéico do soro de leite tiveram densidades aparentes menores do que as obtidas com goma arábica. O aumento no teor de proteína, resultou em uma diminuição da densidade aparente (maior volume ocupado pelas partículas), enquanto o aumento do teor de goma elevou o valor da densidade aparente, devido ao menor volume ocupado pelas partículas. Este fato pode ser explicado porque partículas encapsuladas com proteínas, apresentam superfícies lisas, ocupando maior volume, quando comparadas com partículas produzidas com goma arábica que apresentam geralmente superfícies rugosas e alto grau de encolhimento da parede, disponibilizando assim mais espaço entre elas e permitindo melhor acomodação das partículas, diminuindo o

seu volume ocupado em uma massa constante e consequentemente aumentando a densidade.

Nas combinações de maltodextrina e proteína, os valores de densidade encontrados estiveram na faixa de 0,298 a 0,33 g/cm³ e não apresentaram diferença significativa entre si. Contudo, notou-se uma leve tendência de diminuição da densidade com o aumento da concentração de proteína. A maior densidade aparente das amostras produzidas com goma arábica, pode ser explicada pela maior massa molecular deste material, em relação aos demais. Quanto maior a massa molecular do material, mais facilmente ele se acomoda nos espaços entre as partículas, ocupando um menor volume e resultando, assim, em uma maior densidade (TONON, 2009).

Na secagem de açaí com diferentes materiais de parede (maltodextrina 10DE, maltodextrina 20DE, goma arábica e fécula de mandioca), Tonon (2009) obteve valores de densidade aparente na faixa de 0,370 a 0,377 g/cm³ para materiais de parede constituídos por maltodextrina 20DE e goma arábica, respectivamente.

Na secagem de óleo de café com diferentes materiais de parede (goma arábica e isolado protéico de soro de leite puros ou misturados com maltodextrina 10 DE), Frascareli (2010) obteve valores de densidade aparente na faixa de 0,238 a 0,376 g/cm³ para materiais de parede puros, constituídos por isolado protéico de soro de leite puro e goma arábica, respectivamente. A densidade das amostras pode estar inversamente relacionada ao tamanho das partículas, sendo que quanto menor o diâmetro, menor o volume e, consequentemente, maior a densidade aparente da amostra.

Bae & Lee (2008) estudando a encapsulação de óleo de abacate em matrizes constituídas por isolado protéico do soro de leite ou misturas de isolado protéico do soro de leite:maltodextrina, reportaram valores de densidade na faixa de 0,25 a 0,28 g/cm³, os quais aumentaram gradualmente com o aumento da proporção de maltodextrina. Estes autores relacionaram as altas densidades nas misturas de isolado protéico do soro de leite:maltodextrina de 50:50 e 10:90 com o alto grau de aglomeração e colapso estrutural que foi encontrado nestas partículas, quando observadas por microscopia eletrônica de varredura, resultando em uma diminuição no volume dos pós e em um empacotamento das partículas mais compacto (FUCHS et al., 2006).

Outros autores observaram que a que a densidade de microcápsulas não foi afetada pelo tipo de carboidrato utilizado como agente carreador (BUFFO & REINECCIUS, 2000; MORTENSON & REINECCIUS, 2008).

5.6.2.4. Óleo total e superficial nas micropartículas.

Os valores de óleo total e óleo superficial nas microcápsulas obtidas a partir de diferentes materiais de parede estão descritos na Tabela 5.42.

Tabela 5.42. Óleo total e superficial das microcápsulas de óleo de laranja produzidas a partir de diferentes materiais de parede.

Ensaio	Óleo total no pó (%)	Óleo superficial (mg/100g)
25% Proteína	84,35±0,73 ^a	65,91 ±1,30 ^a
50% Proteína	90,14±1,16 ^b	71,47±1,92 ^a
75% Proteína	91,38±0,12 ^b	52,26±6,26 ^b
100% Proteína	80,73±0,18 ^c	102,60±5,33 ^c
25% Goma	89,72±0,41 ^b	34,61±2,89 ^d
50% Goma	85,03±0,12 ^a	57,99±5,4 ^{ab}
75% Goma	91,77±2,18 ^b	73,29±1,34 ^a
100% Goma	96,83±0,35 ^d	54,81±9,51 ^{ab}

Letras diferentes indicam diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$).

Em relação à quantidade de óleo superficial, nota-se que os valores estiveram na faixa de 34,61 a 102,6 mg/100g. As amostras formadas com 25% de goma apresentaram o menor teor de óleo superficial; embora não tenha havido diferença significativa entre as micropartículas produzidas com altos teores de goma arábica que apresentaram maiores valores de óleo superficial. Já as amostras constituídas apenas por proteína, apresentaram o maior teor de óleo superficial, indicando que este material teve a menor capacidade para encapsular o óleo de laranja durante a secagem.

Relacionando os valores dos diâmetros médios das gotas das emulsões para cada mistura de material de parede com o teor de óleo superficial, foi observado que a única formulação sobre a qual o tamanho médio das gotas teve influência foi para a constituída por 100% de concentrado protéico do soro de leite, que apresentou o maior teor de óleo superficial, aparentemente por seu maior tamanho médio (1,91 μm). Quanto à goma

arábica, não foi observada diferença significativa no teor de óleo superficial para as amostras produzidas com goma arábica pura e altas concentrações deste material; embora, a matriz constituída com 100% de goma tenha apresentado um dos menores tamanhos de gotas da emulsão. Comparando as matrizes com 25 e 75% de goma arábica que apresentaram o mesmo tamanho de médio das gotas da emulsão, foi observado um teor de óleo superficial significativamente menor (34,61 mg/100g) para a matriz com 25% de goma arábica. Para as emulsões com 25 e 50% de concentrado protéico do soro de leite, não foi observada diferença significativa no conteúdo de óleo superficial, sendo que a matriz com 25% de proteína foi a que apresentou o menor tamanho de gotas da emulsão (1,27 μm) enquanto a matriz com 50% de proteína, apresentou tamanho de 1,58 μm . Concluindo assim, que não houve relação direta entre o tamanho das gotas da emulsão e o teor de óleo superficial, e que este poderia estar mais relacionado com as interações entre os materiais de parede e as condições de secagem. O óleo superficial, também depende de fatores como o volume de vacúolos de ar nas cápsulas e a aglomeração e/ou colapso, que alteram a integridade estrutural e a morfologia das partículas, resultando na liberação do óleo encapsulado pela compressão (DRUSCH et al., 2006; KEOGH et al., 2001).

Em relação ao teor de óleo total no pó, a retenção variou entre 80,73% para os pós com 100% de concentrado protéico do soro de leite e 96,83% para os pós constituídos por 100% goma arábica. Embora a retenção tenha aumentado a maiores concentrações de proteína, quando este material foi empregado puro a retenção foi menor, sugerindo que a maltodextrina contribui para melhorar as propriedades da matriz encapsulante e aumentar a retenção de voláteis. Resultados semelhantes foram reportados por Bylaitė, Venskutonis & Mapdierines (2001).

Já para os pós com misturas de goma arábica e maltodextrina, a retenção de óleo aumentou com o aumento do teor de goma arábica. Estes resultados são condizentes com os reportados por Beristain, García & Vernon-Carter (1999). As propriedades superiores da goma arábica para a retenção de óleo nestas misturas, podem ser explicadas pelas suas propriedades de emulsificação e pela sua tendência para formar filmes na interface da emulsão (BARANAUSKIENE et al., 2007). A maior retenção destas matrizes também pode ser explicada pelo menor tamanho das gotas da emulsão (Tabela 5.36). Gotas finas

têm maior área superficial, promovendo maior contato das gotas com o material de parede e aumentando a retenção dos voláteis. A evaporação de *flavors* durante a atomização parece ser mais fácil em emulsões com gotas maiores (SOOTTITANTAWAT et al., 2003), que também apresentam teores de óleo superficial mais altos (SOOTTITANTAWAT et al., 2005a).

5.6.2.5. Eficiência de encapsulação e retenção de óleo.

Os valores da eficiência de encapsulação e da retenção de óleo para as amostras obtidas a partir de diferentes materiais de parede estão descritos na Tabela 5.43.

Para todas as amostras foi observado que a retenção de óleo final foi aproximadamente igual aos resultados obtidos para a eficiência da encapsulação do processo. Este fato é explicado porque o teor de óleo superficial nas microcápsulas foi muito baixo, sendo a eficiência de encapsulação praticamente dependente do teor de óleo total retido após o processo de secagem. Resultados análogos foram reportados por Baranauskiene et al. (2006).

Tabela 5.43. Eficiência de encapsulação e retenção de óleo das microcápsulas de óleo de laranja produzidas a partir de diferentes materiais de parede.

Ensaio	Eficiência de encapsulação (%)	Retenção de óleo (%)
25% Proteína	77,33±0,01 ^a	77,78±2,82 ^a
50% Proteína	83,45±0,01 ^b	83,93±1,08 ^b
75% Proteína	85,14±0,04 ^c	85,48±0,11 ^b
100% Proteína	79,13±0,04 ^d	79,82±0,18 ^{ac}
25% Goma	82,86±0,02 ^e	83,09±0,38 ^{bc}
50% Goma	78,01±0,04 ^f	78,39±0,11 ^a
75% Goma	83,07±0,01 ^g	83,56±1,99 ^b
100% Goma	84,24±0,06 ^h	84,61±0,31 ^b

Letras diferentes indicam diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$).

Os valores de retenção de óleo variaram de 77,78 a 85,48%, sendo que as microcápsulas produzidas a partir de misturas de maltodextrina e proteína na proporção de 3:1 apresentaram o menor valor.

Os valores de eficiência de encapsulação variaram de 77,33 a 85,14%, sendo que o maior valor obtido foi para as microcápsulas produzidas com 75% concentrado protéico do soro de leite e 25% de maltodextrina. Assim, maiores eficiências de encapsulação foram obtidas com altas proporções de concentrado protéico do soro de leite:maltodextrina. As proteínas estabilizam as emulsões e ajudam a formar superfícies com melhores características, como conferido por microscopia eletrônica de varredura (Figuras 5.31 e 5.32). A substituição parcial do concentrado protéico do soro de leite por carboidratos, aumenta a retenção de voláteis durante a secagem pelo aumento da natureza hidrofílica do sistema de parede, limitando a acessibilidade do óleo mediante processos difusivos e pela redução do tempo para a formação da crosta em torno das gotas secas, enquanto o alto conteúdo de lactose das proteínas melhora a taxa de solidificação (BYLAITË, VENSKUTONIS & MAPDPIERINES, 2001; YOSHII, et al., 2001).

Já as partículas produzidas com goma, apresentaram maiores valores de eficiência de encapsulação com o aumento da concentração da goma. Fernandes et al. (2008), encapsulando óleo essencial de *Lippia sidoides* com misturas de goma arábica e maltodextrina DE10, observaram que a retenção de voláteis aumentou com a diminuição da razão de maltodextrina: goma arábica.

Uma vez que todas as condições operacionais do processo de secagem (vazão de alimentação e temperatura do ar de secagem) foram mantidas constantes durante os experimentos, a formação da parede das microcápsulas desempenhou um papel importante na obtenção dos diferentes valores de retenção do óleo de laranja. Com os resultados obtidos de eficiência de encapsulação e retenção de óleo, pode-se dizer que as combinações de maltodextrina com altas concentrações de concentrado protéico do soro de leite, mostraram-se excelentes materiais de parede para a microencapsulação de óleos essenciais.

5.6.2.6. Cor

Os gráficos da luminosidade (L^*), tom (H^*) e do croma (C^*) obtidos com os diferentes agentes carreadores ao longo de 35 dias, estão apresentados nas Figuras 5.27, 5.28 e 5.29, respectivamente.

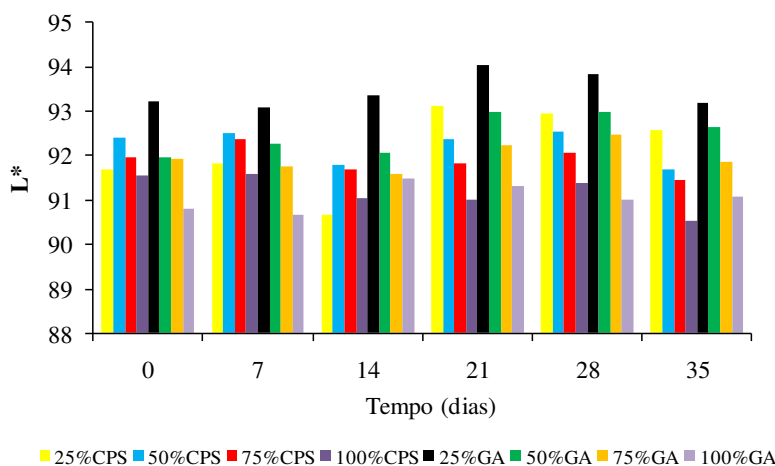


Figura 5.27 Luminosidade das micropartículas produzidas na condição otimizada do planejamento experimental (30% de Sólidos, 15% de Óleo/Sólidos e 650 bar), formadas a partir de: 25% proteína, 50% proteína, 75% proteína, 100% proteína, 25% goma, 50% goma, 75% goma e 100% goma.

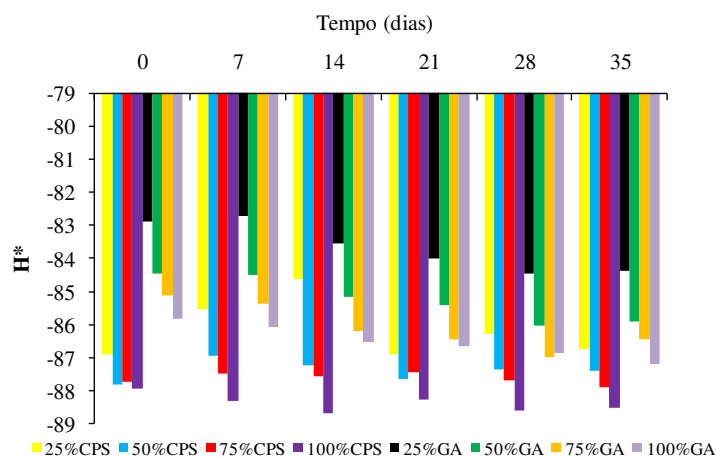


Figura 5.28. Tonalidade das micropartículas produzidas na condição otimizada do planejamento experimental (30% de Sólidos, 15% de Óleo/Sólidos e 650 bar), formadas a partir de: 25% proteína, 50% proteína, 75% proteína, 100% proteína, 25% goma, 50% goma, 75% goma e 100% goma.

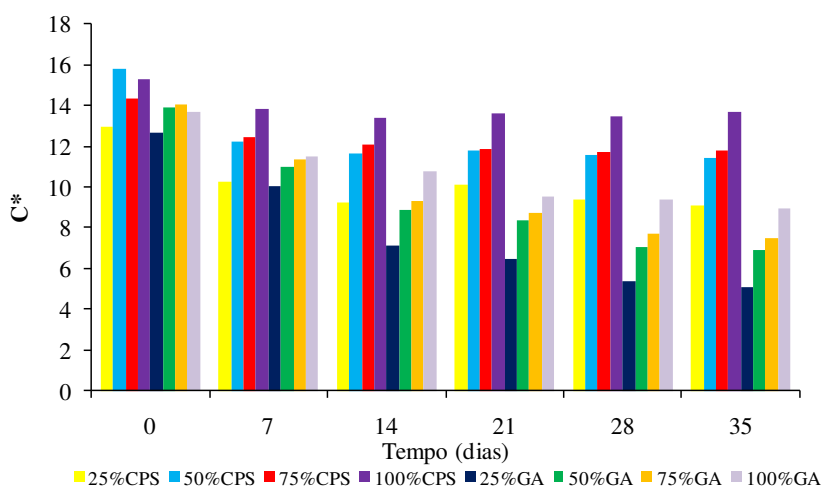


Figura 5.29. Croma das micropartículas produzidas na condição otimizada do planejamento experimental (30% de Sólidos, 15% de Óleo/Sólidos e 650 bar), formadas a partir de: 25% proteína, 50% proteína, 75% proteína, 100% proteína, 25% goma, 50% goma, 75% goma e 100% goma.

Os parâmetros a^* e b^* , dos pós produzidos com os diferentes agentes carreadores, para a última semana de armazenamento (35 dias), estão apresentados na Tabela 5.44.

Tabela 5.44. Parâmetros a^* e b^* das amostras com diferentes agentes carreadores.

Material	a^*	b^*
25% Proteína	$-0,51 \pm 0,05^a$	$9,05 \pm 0,02^a$
50% Proteína	$-0,52 \pm 0,01^a$	$11,44 \pm 0,09^b$
75% Proteína	$-0,43 \pm 0,02^{ab}$	$11,79 \pm 0,05^c$
100% Proteína	$-0,35 \pm 0,05^{bc}$	$13,68 \pm 0,09^d$
25% Goma	$-0,5 \pm 0,02^a$	$5,07 \pm 0,02^e$
50% Goma	$-0,49 \pm 0,02^a$	$6,89 \pm 0,04^f$
75% Goma	$-0,46 \pm 0,04^a$	$7,5 \pm 0,06^g$
100% Goma	$-0,43 \pm 0,01^{ac}$	$8,91 \pm 0,12^a$

Letras diferentes indicam diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$).

Observando-se o gráfico da luminosidade (L^*), e os valores da intensidade de verde ($-a^*$) e intensidade de amarelo ($+b^*$) das amostras (Tabela 5.44), verificou-se que as matrizes constituídas com altos teores de concentrado protéico do soro de leite (75 e 100%) apresentaram as maiores intensidades na quinta semana de armazenamento e que houve predominância da intensidade de amarelo sobre a intensidade do verde; sendo que a

amostra com 100% de concentrado protéico do soro de leite apresentou os maiores valores para essas variáveis. Todas as amostras durante o período de armazenamento se mantiveram claras, com valores de (L^*) próximos a 100.

Os valores de L^* na última semana de armazenamento, foram maiores para as misturas de materiais de parede obtidas a partir de goma arábica em concentrações até 75%, apresentando assim uma cor mais clara do que as cápsulas constituídas por concentrado protéico de soro de leite, contudo não houve diferença estatisticamente significativa na luminosidade das partículas para os pós encapsulados com 100% de concentrado protéico do soro de leite ou 100% de goma arábica; podendo-se deduzir que não houve escurecimento enzimático durante a secagem em nenhuma das formulações, mesmo naquelas com altos teores de proteína, pois os valores de a^* encontrados foram muito baixos (-0,52 a -0,35).

A Tabela 5.45, apresenta as mudanças de cor desde o tempo zero até a última semana de análises para as micropartículas produzidas a partir de diferentes materiais de parede e na Figura 5.30 estes dados estão representados em um gráfico para melhor visualização.

Tabela 5.45. *Mudanças na cor para as amostras produzidas com diferentes agentes carreadores.*

Material carreador	delta b^*
25% Proteína	-3,86±0,32 ^a
50% Proteína	-4,36±0,38 ^{ab}
75% Proteína	-2,57±0,13 ^c
100% Proteína	-1,63±0,46 ^d
25% Goma	-7,52±0,31 ^e
50% Goma	-6,97±0,11 ^{ef}
75% Goma	-6,52±0,04 ^f
100% Goma	-4,75±0,12 ^b

Letras diferentes indicam diferença significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$).

Através da Tabela 5.45, verificou-se que não houve escurecimento não enzimático das amostras durante o armazenamento para nenhum dos materiais de parede analisados ($\Delta b^* < 0$). Charve & Reineccius (2009) reportaram que pós com amido modificado e goma arábica como material de parede não apresentaram escurecimento e embora tenha sido

observado escurecimento nos pós com matrizes formadas por proteínas, não houve diferenças significativas no Δb^* entre as amostras, com diferentes níveis de sólidos na alimentação.

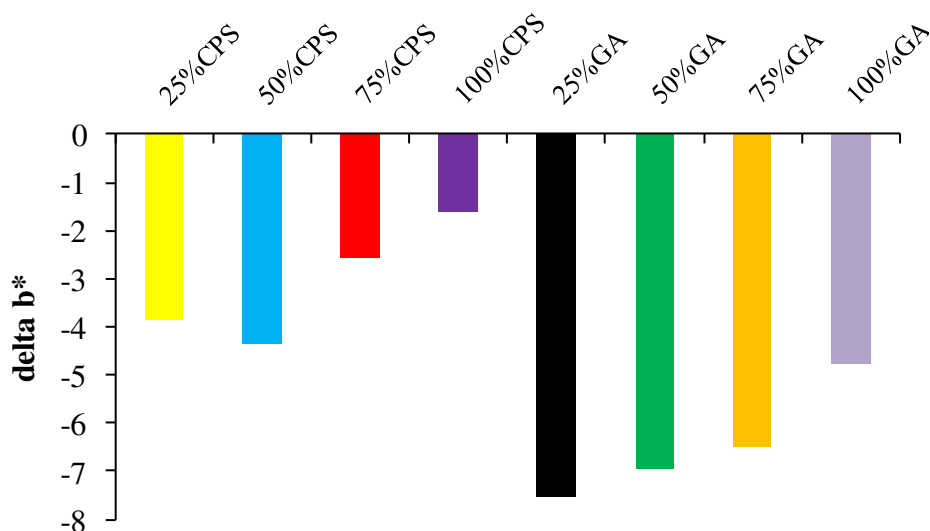


Figura 5.30. Mudança da cor durante a vida de prateleira nas micropartículas produzidas na condição otimizada do planejamento experimental (30% Sólidos, 15% Óleo/Sólidos e 650 bar), formadas a partir de: 25% proteína, 50% proteína, 75% proteína, 100% proteína, 25% goma, 50% goma, 75% goma e 100% goma.

5.6.2.7. Morfologia

As Figuras 5.31 e 5.32 apresentam as microscopias eletrônicas de varredura das amostras encapsuladas com os diferentes materiais de parede.

Para microcápsulas com altos teores de concentrado protéico do soro de leite e goma arábica, verificou-se a ausência de microcápsulas com defeitos como quebras, poros ou rachaduras na parede. A estrutura externa das cápsulas foi afetada pela composição do material de parede.

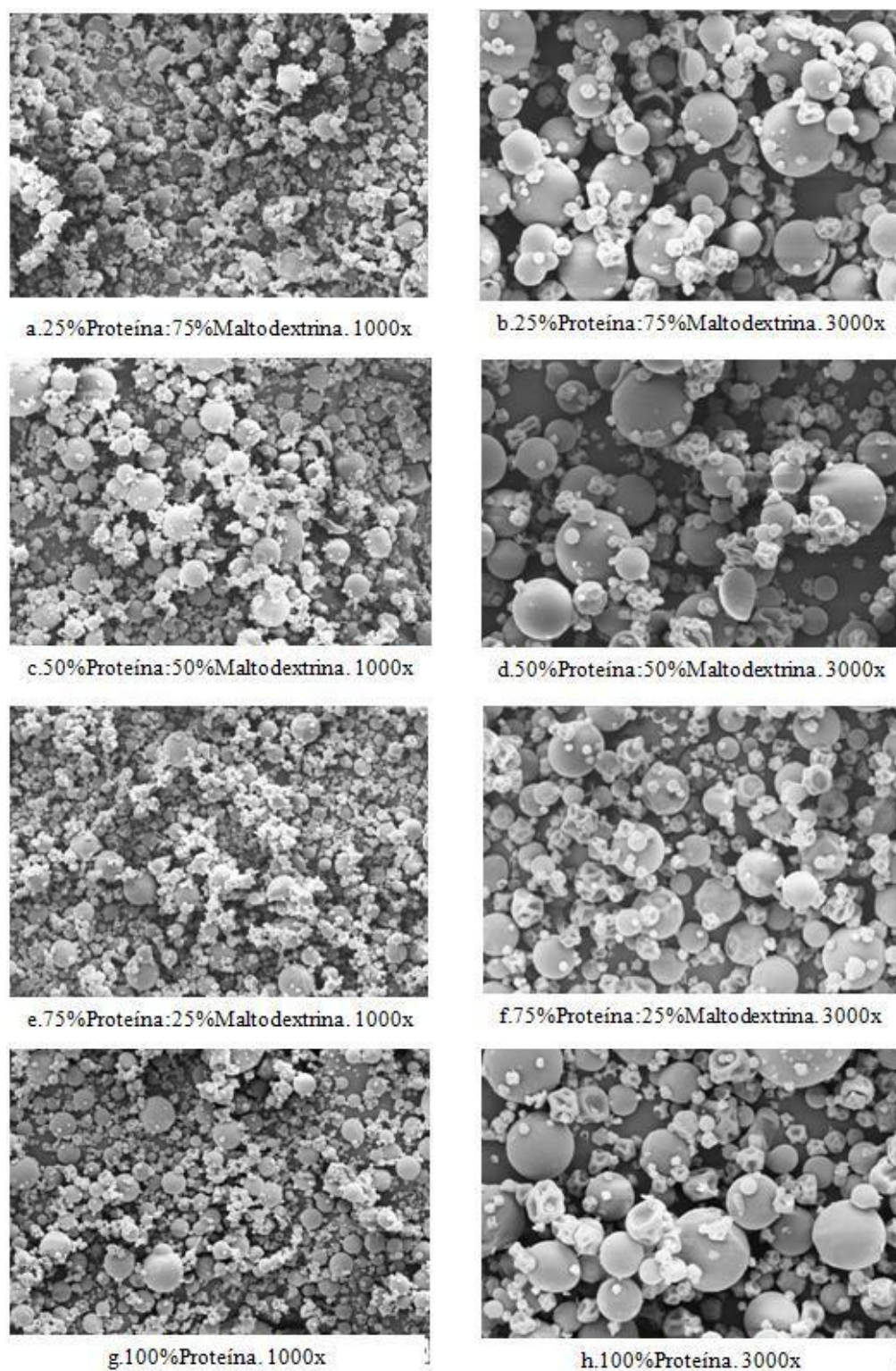


Figura 5.31. Microscopia eletrônica de varredura das microcápsulas de óleo de laranja produzidas a partir de proteína e proteína:maltodextrina (aumento de 1000 e 3000 vezes).

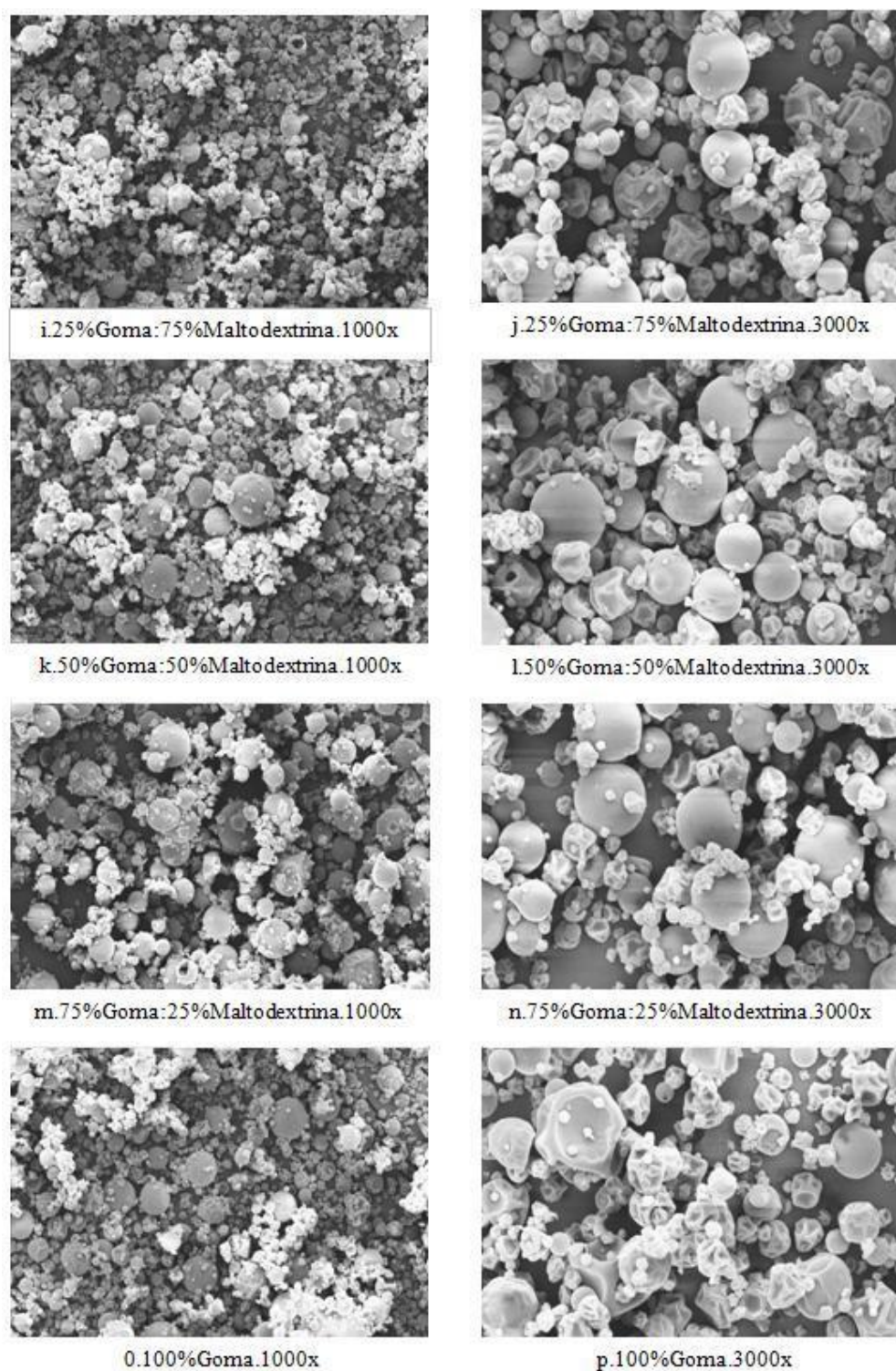


Figura 5.32. Microscopia eletrônica de varredura das microcápsulas de óleo de laranja produzidas a partir de goma e goma:maltodextrina (aumento de 1000 e 3000 vezes).

As imagens do material encapsulado a partir de goma arábica mostraram superfície predominantemente rugosa provavelmente pela contração das partículas durante a rápida secagem, apresentando também maior variedade no tamanho das partículas. A maior rugosidade destas partículas provavelmente influenciou a maior densidade aparente destes materiais, quando comparados aos produtos microencapsulados por concentrado protéico do soro de leite. A adição de maltodextrina, também diminuiu a formação de depressões na superfície das partículas com goma arábica.

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura para as matrizes formadas a partir de concentrado protéico do soro de leite revelaram partículas de forma esférica, com superfícies lisas e pouca variação do tamanho. Não houve muita diferença entre as matrizes formadas por misturas de concentrado protéico do soro de leite:maltodextrina, e as constituídas apenas por concentrado protéico do soro de leite. Já as partículas produzidas com 100% de goma arábica foram mais rugosas, encolhidas e apresentaram depressões na superfície.

Tem sido mostrado que a microestrutura das microcápsulas obtidas por secagem por *spray*, é afetada pela composição e propriedades do material de parede, razão núcleo: material de parede, parâmetros de secagem, encolhimento irregular das partículas nas etapas iniciais da secagem e condições de armazenamento (ROSENBERG & YOUNG, 1993; ROSENBERG & YOUNG, 1996). Por sua vez, a microestrutura influi na funcionalidade, estabilidade e fluidez das microcápsulas (SHAHIDI & HAN, 1993). As depressões na superfície ou colapso estrutural e aglomeração das partículas têm sido relacionadas com a transição vítrea e cristalização dos carboidratos da matriz amorfa (DRUSCH et al., 2006).

5.7. Avaliação da estabilidade

5.7.1. Retenção de limoneno.

Para a identificação do limoneno (principal constituinte do óleo de laranja) e os seus compostos resultantes da oxidação (epóxido de limoneno e carvona), foram feitas injeções com os padrões puros para determinação do índice de retenção. O objetivo destas análise

foi comparar oito tipos de microcápsulas com diferentes materiais de parede, quanto à retenção de limoneno e a estabilidade oxidativa após sua produção e durante estocagem em condições controladas ($UR= 0,32$ e $T=40^{\circ}\text{C}$). A integração das áreas foi feita manualmente, sendo a média obtida a partir de injeções feitas em duplicata e cada replicata integrada duas vezes.

A degradação do limoneno para as partículas produzidas com os diferentes materiais de parede apresentou duas cinéticas de primeira ordem: a primeira, até a segunda semana de armazenamento (designado como t_2), com uma maior perda do limoneno, e a segunda, a partir do tempo t_2 , com uma velocidade de degradação menor.

As Figuras 5.33 e 5.34, apresentam as cinéticas de degradação do limoneno, bem como a variação de $\ln (C/C_0)$, para as partículas produzidas com concentrado protéico de soro de leite e goma arábica, respectivamente. Já na Figurs 5.35, está apresentada a cinética de degradação para o óleo de laranja puro.

No tempo zero de armazenamento, as partículas obtidas com 75% de proteína, apresentaram a maior retenção de limoneno; enquanto os materiais produzidos a partir de goma arábica apresentaram uma diminuição considerável na retenção do *flavor* durante a secagem, ou seja, a proteína apresentou melhores propriedades de formação de parede. Isto pode ser explicado pela menor viscosidade das emulsões produzidas com concentrado protéico de soro de leite, que permitiram maior elasticidade do material durante o processo de expansão da cápsula, prevenindo assim, danos estruturais. Para a segunda e terceira semana de armazenamento, também foi mais pronunciada a redução do teor de limoneno nas cápsulas com goma, relacionando as maiores taxas de liberação destas matrizes com a maior área superficial quando comparadas às partículas com superfícies lisas que foram obtidas com altos teores de proteína. Assim, a proteína ajudou diminuir a perda do limoneno e foi eficiente para reduzir o processos difussivos do óleo através do material de parede.

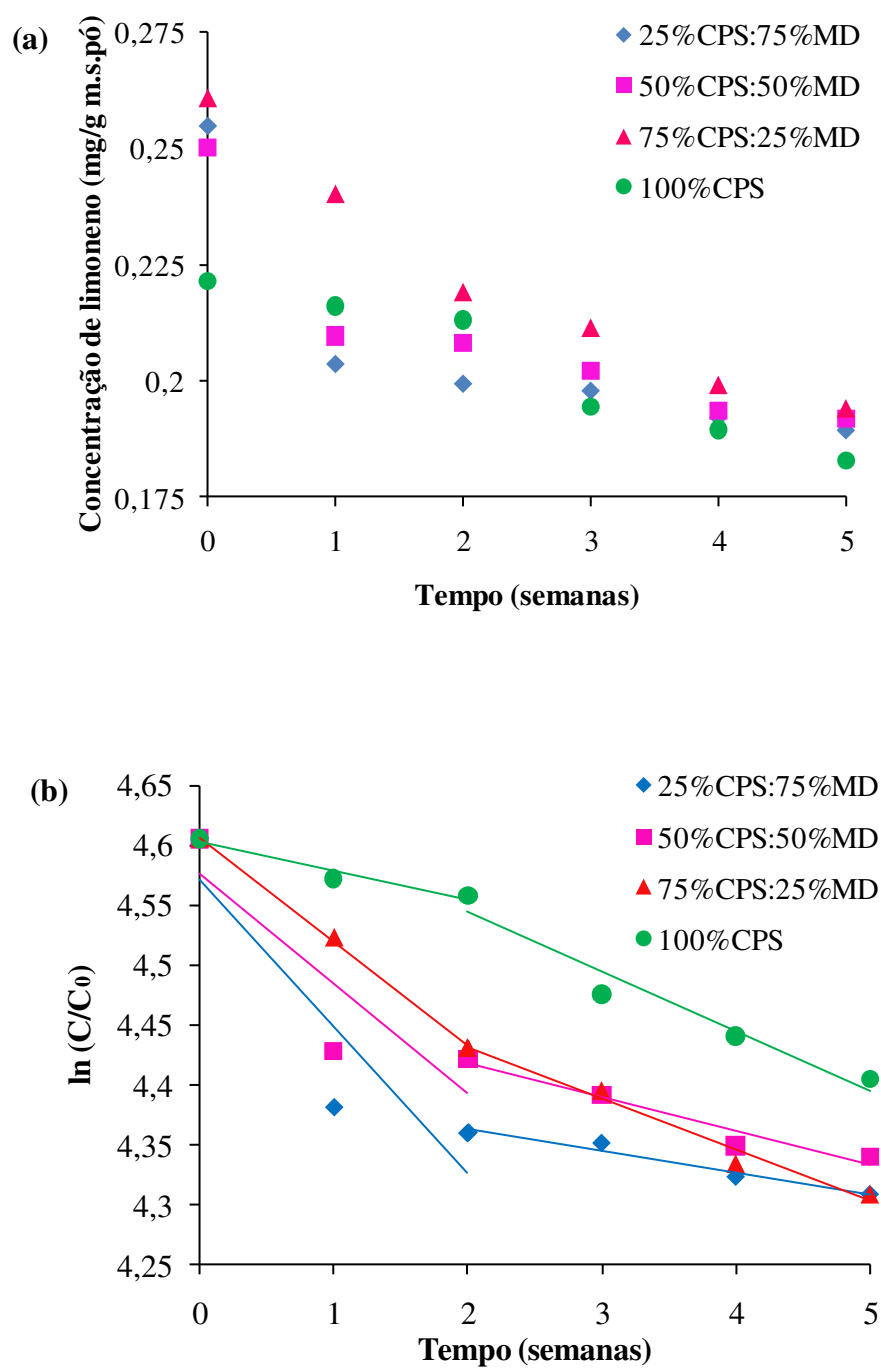


Figura 5.33. Cinética de degradação do limoneno nas partículas produzidas com concentrado protéico de soro de leite puro e misturado com maltodextrina: a) concentração de limoneno e b) variação de $\ln(C/C_0)$, ao longo do tempo.

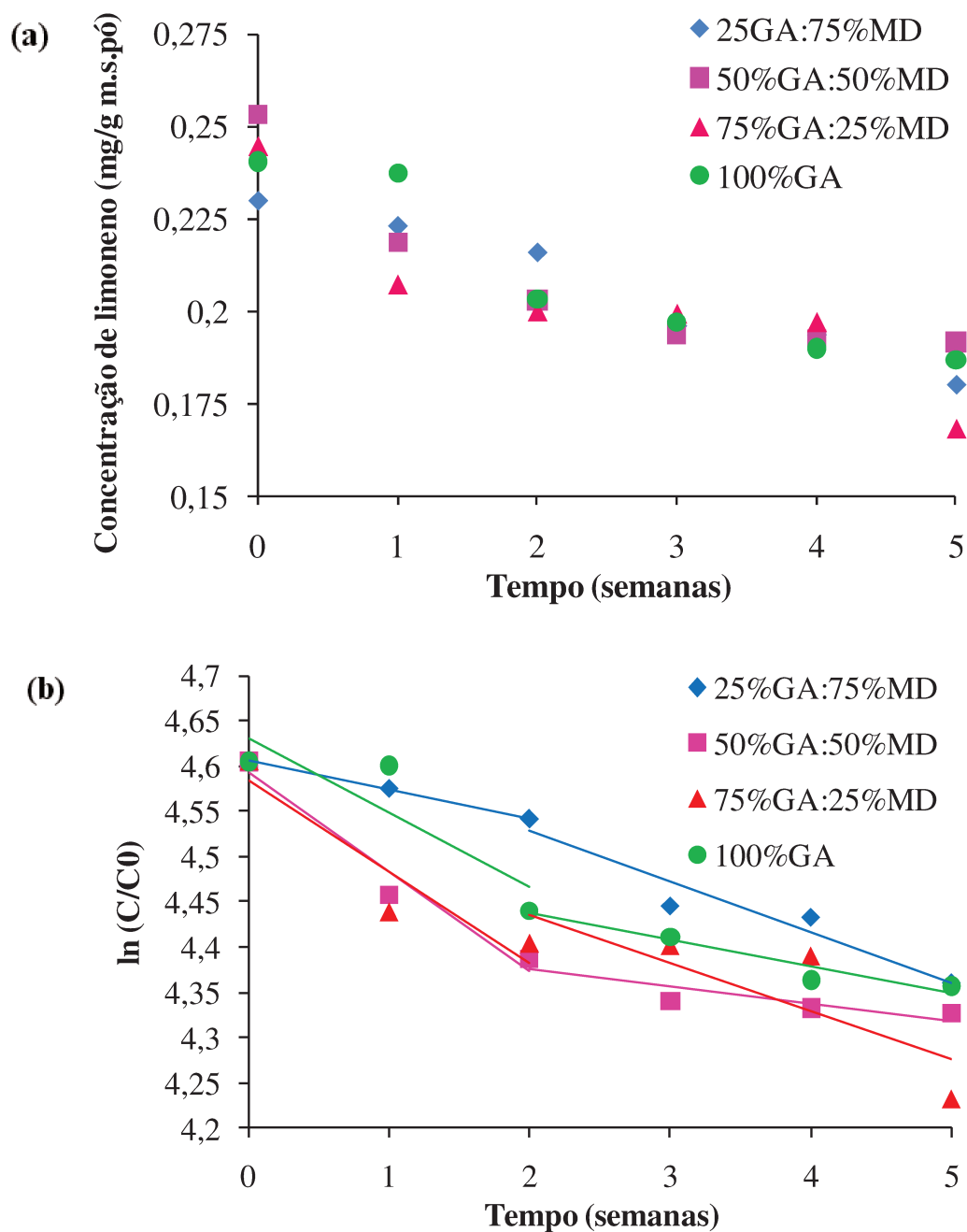


Figura 5.34. Cinética de degradação do limoneno nas partículas produzidas com goma arábica pura e misturada com maltodextrina: a) concentração de limoneno e b) variação de $\ln (C/C_0)$, ao longo do tempo.

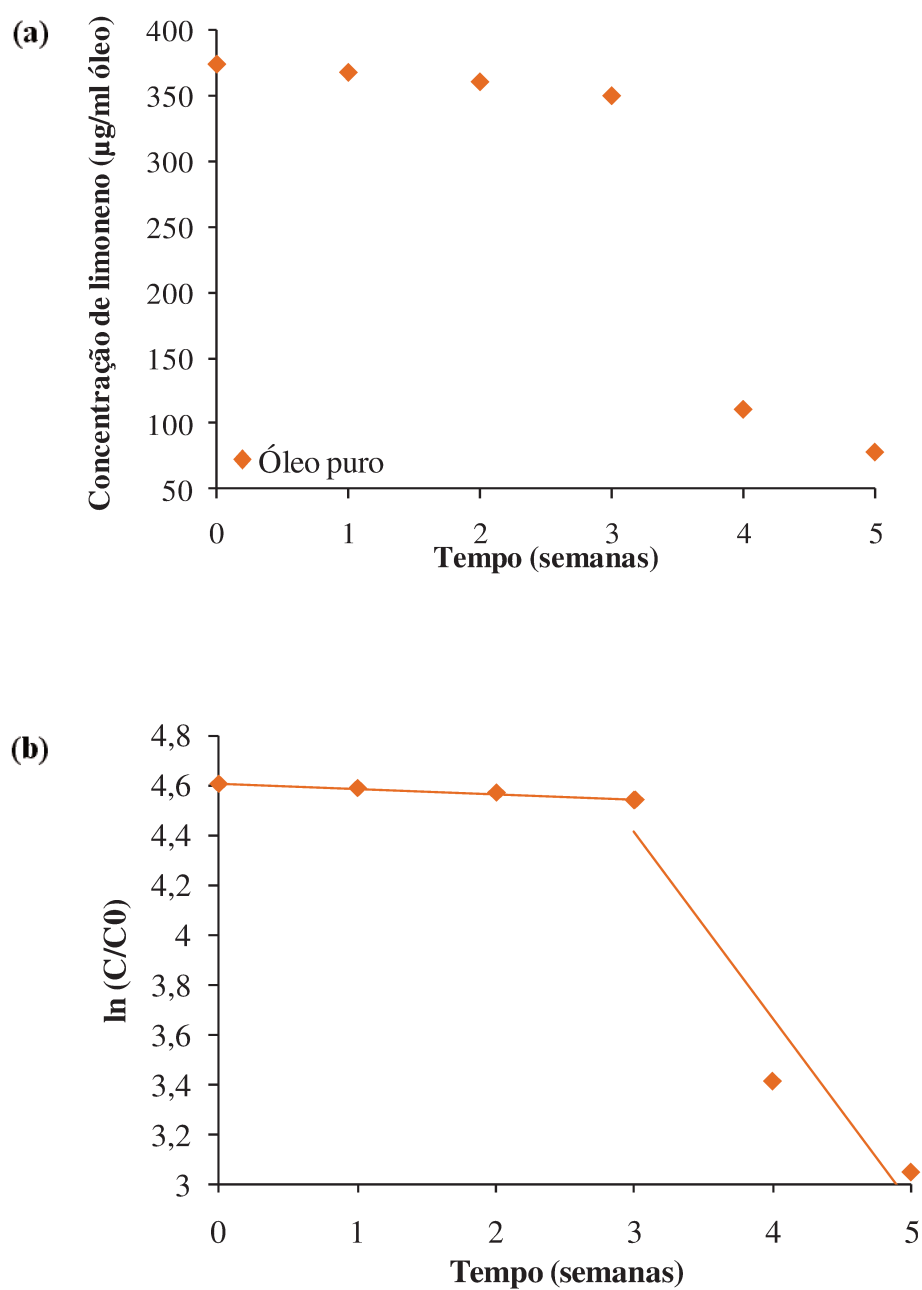


Figura 5.35. Cinética de degradação do limoneno no óleo de laranja puro: a) concentração de limoneno e b) variação de $\ln(C/C_0)$, ao longo do tempo.

Comparando-se os diferentes agentes carreadores utilizados, observou-se que na última semana de análises das partículas, as microcápsulas com menor teor de limoneno foram as obtidas com 75% de goma. As partículas com altos teores de goma apresentaram maiores valores de higroscopicidade, podendo ter adsorvido maiores teores de água que ocasionaram o dano estrutural das partículas, aumentando as taxas de liberação do *flavor*. Além, estas partículas foram mais rugosas, característica que pode ter resultado na formação de poros ou canais, que provavelmente favoreceram as perdas do óleo.

Como as partículas produzidas por secagem por *spray* apresentaram duas cinéticas de primeira ordem diferentes, foram calculados dois valores de k e de $t_{1/2}$ para todas as amostras; sendo o tempo real de meia-vida do limoneno ($t_{1/2}$ real) determinado como o tempo no qual a concentração de limoneno caiu pela metade. Estes valores estão apresentados na Tabela 5.46.

Tabela 5.46. *Parâmetros cinéticos de degradação do limoneno nas micropartículas de óleo de laranja produzidas a partir de diferentes materiais de parede.*

Material de parede	Tempo	k (semanas ⁻¹)	$t_{1/2}$ (semanas)	R^2	$t_{1/2}$ real (semanas)
25%CPS:75%MD	$t < t_2$	0,1226	5,65	0,814	14,59
	$t > t_2$	0,0181	38,30	0,961	
50%CPS:50%MD	$t < t_2$	0,092	7,53	0,78	15,23
	$t > t_2$	0,0285	24,32	0,952	
75%CPS:25%MD	$t < t_2$	0,0873	7,94	0,999	11,67
	$t > t_2$	0,0425	16,31	0,978	
100%CPS	$t < t_2$	0,0236	29,37	0,947	16,37
	$t > t_2$	0,0495	14,00	0,95	
25%GA:75%MD	$t < t_2$	0,0317	21,87	0,999	13,86
	$t > t_2$	0,0558	12,42	0,93	
50%GA:50%MD	$t < t_2$	0,0109	63,59	0,959	13,38
	$t > t_2$	0,0187	37,07	0,773	
75%GA:25%MD	$t < t_2$	0,1011	6,86	0,878	11,97
	$t > t_2$	0,0528	13,13	0,666	
100%GA	$t < t_2$	0,0827	8,38	0,769	12,20
	$t > t_2$	0,0298	23,26	0,937	
Óleo puro	$t < t_2$	0,0210	33,01	0,983	2,13
	$t > t_2$	0,7480	0,93	0,920	

O processo de encapsulação prolongou a vida útil do óleo de laranja puro de 2 para 16 semanas, indicando que microencapsulação foi eficaz para aumentar a retenção dos voláteis. O óleo de laranja puro apresentou a cinética de primeira ordem até a terceira semana de estocagem, diferente das partículas encapsuladas, em que o início da segunda cinética se deu à segunda semana de armazenamento. Isso pode indicar que o óleo que não foi encapsulado nas microcápsulas durante o processo de secagem, foi degradado mais rapidamente durante a primeira cinética, após da qual a velocidade de reação diminuiu. Embora até a terceira semana o óleo de laranja puro apresentou boa retenção do limoneno, sofreu posteriormente maiores velocidade de degradação e, conseqüentemente, menores tempos de meia-vida, em relação às amostras com o óleo encapsulado.

A regressão do $\ln (C/C_0)$ vs. o tempo de armazenamento foi linear com inclinação negativa quando grafada em escala logarítmica, indicando que a degradação do limoneno apresentou cinética de primeira ordem. Embora a matriz constituída por 100% de concentrado protéico do soro de leite tenha apresentado a menor retenção no tempo zero de armazenamento, foi observado que esta matriz teve boa capacidade de retenção ao longo do tempo, apresentando taxas constantes menores de reação e maior vida média ($t_{1/2}=16,37$ semanas). Isto ocorreu provavelmente pelas boas propriedades estruturais das microcápsulas contendo proteínas, nas quais não houve formação de fissuras ou depressões.

O aumento da concentração da maltodextrina nas emulsões com goma arábica e concentrado protéico, contribuiu com a maior elasticidade destas matrizes, aumentando a elasticidade das amostras durante o processo de expansão ou contração na atomização, e melhorando a retenção do limoneno.

Resultados similares foram reportados por Krishnan, Bhosale & Singhal (2005), estudando a retenção de óleo de cardamomo em misturas binárias e ternárias de goma arábica, amido modificado e maltodextrina durante seis semanas de armazenamento. Estes autores observaram que a substituição parcial da goma arábica por amido modificado e maltodextrina resultou em uma matriz encapsulante com melhores propriedades de retenção, estabilidade da emulsão e proteção contra a oxidação.

Bylaitė, Venskutonis & Mapdierines (2001) reportaram que a adição de diferentes tipos de maltodextrina a concentrado protéico do soro de leite na encapsulação de óleo

essencial de alcarávia por secagem por *spray*, reduziu significativamente a liberação de voláteis.

Finalmente, na última semana de armazenamento as partículas que retiveram maior quantidade de óleo foram as produzidas com misturas de goma arábica e maltodextrina em uma proporção 1:1. Resultados semelhantes foram reportados por Brückner, Bade & Kunz (2007). Estes autores investigando a retenção de *flavor* durante onze dias de armazenamento de micropartículas com diferentes materiais de parede, encontraram que a retenção foi maior em goma arábica do que em maltodextrina e proteína.

5.7.2. Estabilidade oxidativa.

As variações do epóxido de limoneno e da carvona do óleo de laranja encapsulado com diferentes materiais de parede e armazenado à temperatura de 40°C estão ilustradas nas Figuras 5.36 e 5.37, respectivamente.

No tempo zero de armazenamento a amostra de óleo de laranja puro apresentou uma concentração de 23,45 mg.µl⁻¹ de óleo para o epóxido de limoneno e não apresentou formação de carvona.

Após a secagem, todas as cápsulas com exceção das constituídas por 100% de concentrado protéico do soro de leite apresentaram formação de carvona, indicando que houve oxidação lipídica durante o processo de secagem (preparação da emulsão e secagem por *spray*).

De acordo com as Figuras 5.36 e 5.37, para o tempo zero a quantidade de epóxido presente nas micropartículas foi quase o dobro do valor da carvona, valores que se mantiveram praticamente constantes até a segunda semana de armazenamento.

Já a partir da terceira semana se observou um aumento na concentração destes dois compostos, embora a formação de carvona fosse maior do que a de epóxido de limoneno em algumas amostras; sendo que para a quarta e quinta semana, foram atingidas maiores concentrações de carvona, excepto para as partículas constituídas por 75 e 100% de concentrado protéico do soro de leite. Assim, a carvona foi composto que apresentou as maiores oscilações durante o tempo de estudo.

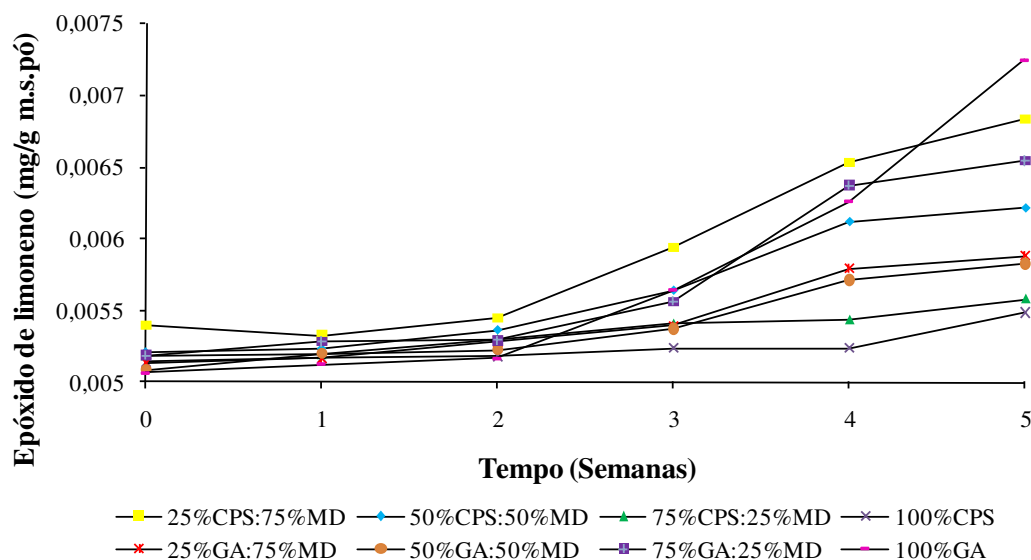


Figura 5.36. Concentrações de epóxido de limoneno formadas em microcápsulas de óleo de laranja a partir de misturas de Concentrado Proteico de Soro de Leite-Maltodextrina e Goma Arábica-Maltodextrina como uma função do tempo de armazenamento a 40°C.

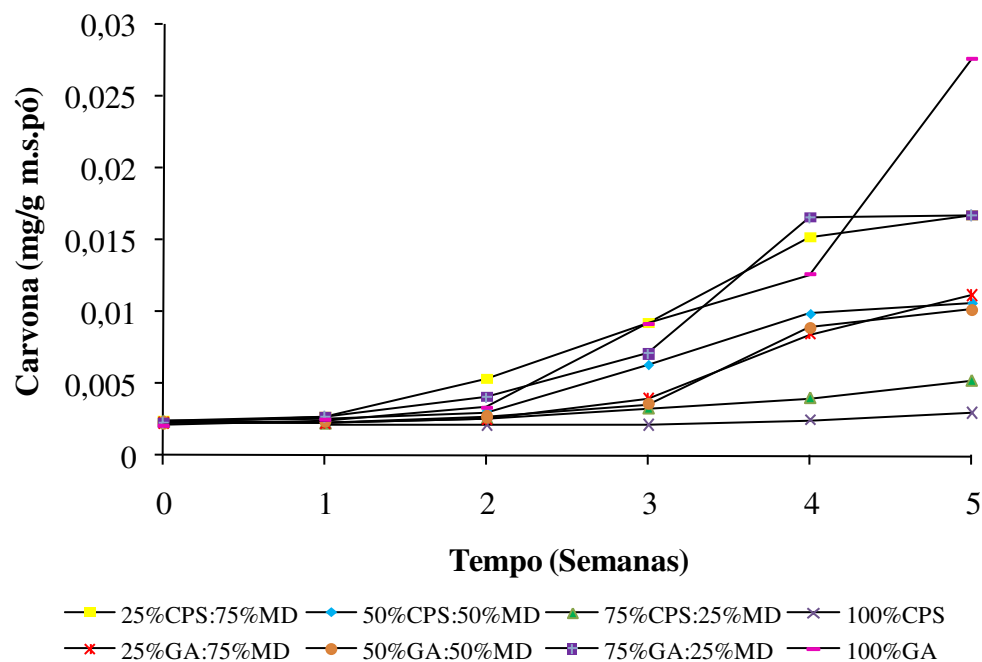


Figura 5.37. Concentrações de carvona formadas em microcápsulas de óleo de laranja a partir de misturas de Concentrado Proteico de Soro de Leite-Maltodextrina e Goma Arábica-Maltodextrina como uma função do tempo de armazenamento a 40°C.

Altos teores de goma arábica (75 e 100%) resultaram na maior oxidação das partículas, pois foi observado que estes pós apresentaram os maiores teores tanto de epóxido de limoneno quanto de carvona na última semana de análise. Este resultado é condizente com o reportado por Bertolini, Siani, & Grosso (2001). Estes autores observaram que a goma arábica não foi um material de parede eficiente para a encapsulação de cinco monoterpenos diferentes (*citral*, *linalol*, *β -mirceno*, *limoneno* e *β -pineno*), apresentando capacidade de barreira limitada contra a oxidação, pois atuou como membrana semipermeável, e a sua permeabilidade ao oxigênio foi um fator preponderante na vida útil do material de núcleo.

A maior estabilidade das cápsulas constituídas por concentrado protéico do soro de leite pode ser resultado da morfologia obtida durante a secagem. Como observado na Figura 5.31, as partículas com concentrado protéico do soro de leite apresentaram superfícies mais lisas quando comparadas com as superfícies dos pós constituídos por goma arábica. Em partículas com os mesmos tamanhos a área superficial dos pós com superfícies lisas é menor do que a área superficial dos pós com superfícies rugosas, favorecendo assim a diminuição das taxas de liberação e de oxidação (SOOTTITANTAWAT et al., 2005).

Entre as amostras estudadas, as amostras encapsuladas com proteína pura, e misturas de concentrado protéico de soro de leite com maltodextrina em uma proporção de 3:1 apresentaram menor nível de oxidação (epóxido de limoneno e carvona) durante o armazenamento. Embora altos teores de goma tenham melhorado a retenção de limoneno, estes materiais de parede apresentaram os maiores valores de oxidação para os dois compostos em estudo.

Neste estudo, não foi observada uma relação direta entre o teor de óleo superficial com a estabilidade oxidativa e com o tempo de meia vida do material encapsulado, pois as microcápsulas produzidas a partir de 100% concentrado protéico do soro de leite foram as que apresentaram os maiores teores de óleo superficial (102,6 mg/100g), no entanto esta amostra apresentou a maior vida média, além dos menores níveis de oxidação. Tal fato, pode estar relacionado com a formação de matrizes menos higroscópicas e com melhores características estruturais para fornecer estabilidade oxidativa ao material de núcleo. Estes resultados são semelhantes aos reportados por Finney, Buffo e Reineccius (2002), que

encontraram que as micropartículas de óleo de laranja com o menor teor de óleo superficial (5,3 mg óleo/100g de pó) apresentaram o menor tempo de vida média (5 dias). Embora o óleo superficial não é um indicador direto da estabilidade oxidativa (vida útil), pós com altos teores de óleo na superfície podem estar associados com uma pobre estabilidade (LIU & RÉ, 1995).

Não foi observada relação direta entre a densidade das partículas e a estabilidade oxidativa. Os pós obtidos a partir de 100% de concentrado protéico, apresentaram os menores valores de densidade aparente ($0,298 \text{ g/cm}^3$), no entanto, apresentaram os valores mais baixos de produção de epóxido de limoneno e carvona, o qual parece ser contraditório, pois partículas menos densas são menos compactas e desta forma seria de esperar que tivessem maior permeabilidade ao oxigênio e portanto menor vida útil. Não só a densidade, mas também o tamanho de partícula, geometria e porosidade influenciam a permeabilidade da matriz ao oxigênio e, portanto a vida útil (FINNEY, BUFFO & REINECCIUS, 2002). Esta relação inversamente proporcional entre densidade e vida útil também tem sido previamente reportada por Buffo & Reineccius (2000).

Charve & Reineccius (2009), observaram que as proteínas tiveram uma alta retenção de (*R*)-(+)-*limoneno* (86%) durante 28 dias de armazenamento, e forneceram melhor proteção do *flavor* contra a oxidação (80 vezes maior) quando comparadas com carreadores tradicionais como goma acácia e maltodextrina. Estes autores apontam que as perdas de (*R*)-(+)-*limoneno* foram principalmente devidas à formação de produtos de oxidação (isômeros da oxidação de limoneno), concluindo que partículas com proteínas como material de parede são menos permeáveis ao oxigênio do que os carreadores tradicionais de *flavors* e não apresentaram fissuras na estrutura da partícula.

Moreau & Rosenberg (1996) avaliando a estabilidade de microcápsulas de gordura anidra de leite em sistemas de parede baseados em isolado protéico do soro de leite e misturas de isolado protéico do soro de leite: lactose em diferentes temperaturas e na presença ou ausência de luz, reportaram que estas matrizes foram eficazes para prevenir a absorção de oxigênio pelo núcleo, mesmo sob armazenamento em condições conhecidas para promover a oxidação lipídica. Assim boas propriedades de barreira para o oxigênio foram apresentadas para estas matrizes.

6. Conclusões

Os principais critérios utilizados para a seleção das melhores condições da formação da emulsão e do processo de secagem foram a eficiência de encapsulação e a retenção de óleo. Foi observado que altos teores de sólidos (30%), baixos teores de óleo em relação aos sólidos (15%) e altas pressões de homogeneização (650 bar), aumentaram a eficiência de encapsulação das micropartículas e a retenção de óleo. Não foi observada relação direta entre o tamanho médio das gotas da emulsão e o teor de óleo superficial, embora, altas pressões de homogeneização resultassem em partículas mais estáveis à coalescência.

Em relação ao número de ciclos aplicado às emulsões, foi observado que o teor de óleo superficial foi menor em emulsões com maiores ciclos de passagens pelo homogeneizador a alta pressão (3 e 4 ciclos), embora estas partículas tenham apresentado os maiores tamanhos das gotas da emulsão, enquanto as gotas com menor tamanho que foram as obtidas por duas passagens pelo homogeneizador (1,18 μm) apresentaram o maior teor de óleo superficial. As partículas homogeneizadas com quatro passagens pelo homogeneizador, apresentaram a mais baixa eficiência de encapsulação e retenção de óleo. As amostras que apresentaram os maiores valores de eficiência de encapsulação e retenção de óleo com relação ao óleo inicial nas emulsões foram as homogeneizadas apenas em um ciclo.

Altas eficiências de encapsulação para a mistura 75% de concentrado protéico do soro de leite: 25% de maltodextrina, indicam que altos teores de proteína melhoraram a capacidade para reter voláteis os do óleo de laranja durante a secagem por *spray*.

O estudo da vida útil baseado nas taxas de produção de epóxido de limoneno e carvona decorrente da oxidação do limoneno em microcápsulas de óleo de laranja demonstrou que partículas constituídas por altos teores de concentrado protéico do soro de leite foram mais estáveis contra a oxidação do que as produzidas a partir de goma arábica. Embora a goma arábica tenha proporcionado altas retenções de óleo, este polímero foi inferior em relação à proteína para proteger as micropartículas contra a oxidação.

Este estudo adicionou evidências para reforçar a hipótese que a vida útil depende primeiramente da porosidade das partículas secas ao oxigênio, e confirma prévios trabalhos que concluíram que o óleo superficial não é um fator determinante para a vida útil.

A obtenção das microcápsulas de óleo de laranja por secagem por *spray*, demonstrou-se rápida e de simples execução; sendo que as condições selecionadas para maximizar a qualidade do produto foram: teor de sólidos de 30%, concentração de óleo de 15%, pressão de homogeneização da emulsão de 650 bar com apenas um ciclo de homogeneização, e misturas de concentrado protéico de soro de leite: maltodextrina em proporção de 3:1.

7. Sugestões

- Estudar a avaliação da vida de prateleira empregando condições drásticas de atividade de água e temperatura para determinação dos limites críticos de estocagem.
- Para maior compreensão sobre diferenças nos materiais de parede empregados neste estudo, podem ser realizados trabalhos para calcular a temperatura de transição vítrea em diferentes atividades de água como um determinante crítico em produtos encapsulados.
- Armazenar o óleo puro e as micropartículas a temperaturas diferentes para ter um padrão de referência entre as amostras e trabalhar com temperaturas maiores a 40°C, para acelerar o nível de oxidação e conferir a proteção das micropartículas contra a oxidação em altas temperaturas, pois em baixas temperaturas se observou estabilidade oxidativa para todas as amostras e o processo de oxidação foi muito lento.

8. Referências bibliográficas

- ABECITRUS. Subprodutos de laranja. Disponível em: <<http://www.abecitrus.com.br/subprodutosbr.html>>. Acesso em 10 de marzo de 2009.
- ABURTO, L.C.; TAVARES, D.Q.; MARTUCCI, E.T. Microencapsulação de óleo essencial de laranja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.18, n.1, 1998.
- ADAMIEC, J.; KALEMBA, D. Analysis of Microencapsulation Ability of Essential Oils during Spray Drying. **Drying Technology**, v.24, p.1127-1132, 2006.
- AHN, J.H.; KIM, Y.P.; LEE, Y.M.; SEO, E.M.; LEE, K.W.; KIM, H.S. Optimization of microencapsulation of seed oil by response surface methodology. *Food Chemistry*, v.107, n.1, p.98-105, 2008.
- AKHTAR, M.; DICKINSON, E. Whey protein – maltodextrin conjugates as emulsifying agents: an alternative to gum arabic. **Food Hydrocolloids**, v.21, n.4, p.607-616, 2007.
- ANANDARAMAN, S.; REINECCIUS, G.A. Stability of encapsulated orange peel oil. **Food Technology**, v.40, n.11, p.88-93, 1986.
- ANKER, M.H.; REINECCIUS, G.A. Encapsulated orange oil: influence of spray-dryer air temperatures on retention and shelf life. In *Flavor Encapsulation; Acaseinato de sódio Symposium Series 370*; Risch, S. J., Reineccius, G. A., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1988; pp 78-85.
- AZEREDO, H. M. C. Encapsulation: applications to food technology. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v.16, n.1, p.89-97, 2005.
- BAE, E.K.; LEE, S.J. Microencapsulation of avocado oil by secagem por spray using whey protein and maltodextrina. **Journal of microencapsulation**, v.25, n.8, p.549-560, 2008.
- BAIK, M.Y.; SUHENDRO, E.L.; NAWAR, W.W.; McCLEMENTS, D.J.; DECKER, E.A.; CHINACHOTI, P. Effects of antioxidants and humidity on the oxidative stability of microencapsulated fish oil. **JAOCs**, v.81, n.4, p.355-360, 2004.
- BALS, A.; KULOZIK, U. Effect of pre-heating on the foaming properties of whey protein isolate using a membrane foaming apparatus. **International Dairy Journal**, v.13, p.903-908, 2003.

- BANGS, W. E.; REINECCIUS, G. A. Influence of dryer infeed matrices on the retention of volatile flavor compounds during spray drying. **Journal of Food Science**, v.47, p.254-259, 1981.
- BARANAUSKIENE, R.; BYLAIT, E.; UKAUSKAIT, J.; VENSKUTONIS, R.P. Flavor retention of Peppermint (*Mentha piperita* L.) essential oil spray-dried in modified starches during encapsulation and storage. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.55, n.8, p.3027-3036, 2007.
- BARANAUSKIENE, R.; VENSKUTONIS, P.R.; DEWETTINCK, K.; VERHE, 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**, v.39, p.413-425, 2006.
- BERISTAIN, C.I.; GARCÍA, H.S.; VERNON-CARTER, E.J. Mesquite gum (*Prosopis juliflora*) and maltodextrin blends as wall materials for spray-dried encapsulated orange peel oil. **Food Science and Technology International**, v.5, p.353-356, 1999.
- BERISTAIN, C.I.; GARCÍA, H.S.; VERNON-CARTER, E.J. Spray-dried encapsulation of cardamom (*elettaria cardamomum*) essential oil with mesquite (*prosopis juli-ora*) gum. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v.34, p.398-401, 2001.
- BERTOLINI, A.C.; SIANI, A.C.; GROSSO, C.R.F. Stability of monoterpenes encapsulated in gum arabic by spray drying. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.49, p.780-785, 2001.
- BHANDARI, B.R.; DUMOULIN, E.D.; RICHARD, H.M.J.; NOLEAU, I.; LEBERT, A.M. Flavor encapsulation by spray drying: application to citral and linalyl acetate. **Journal of Food Science**, v.57, n.1, p.217-221, 1992.
- BHANDARI, B.R.; D'ARCY, B.R.; BICH, L.L.T. Lemon oil to β -Cyclodextrin ratio effect on the inclusion efficiency of β -Cyclodextrin and the retention of oil volatiles in the complex. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.46, p.1494-1499, 1998.
- BRASILIAN FRUIT. Programa de promoção das exportações das frutas brasileiras e derivados. Disponível em: <<http://www.Brazilianfruit.org.br>>. Acesso em 05 de marzo de 2009.

- BRÜCKNER, M.; BADE, M.; KUNZ, B. Investigations into the stabilization of a volatile aroma compound using a combined emulsification and spray drying process. **European Food Research and Technology**, v.226, p.137-146, 2007.
- BUFFO, R.A.; REINECCIUS, G.A.; Optimization of gum acacia/modified starch/maltodextrin blends for the spray drying of flavors. **Perfum. Flavor**, v.25, p.45-54, 2000.
- BURDOCK, G.A.; FENAROLI'S. Handbook of Flavour Ingredients, 3rd ed., CRC:Boca Raton, 1995.
- BYLAITĖ, E.; VENSKUTONIS, P.R.; MAPDPIERIENĖ, R. Properties of caraway (*Carum carvi* L.) essential oil encapsulated into milk protein-based matrices. **European Food Research and Technology**, v.212, p.661-670, 2001.
- CAI, Y.Z.; CORKE, H. Production and properties of spray-dried *Amaranthus* Betacyanin pigments. **Journal of Food Science**, v.65, n.6, p.1248-1252, 2000.
- CHARVE, J.; REINECCIUS, G. A. Encapsulation Performance of Proteins and Traditional Materials for Spray Dried Flavors. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.57, n.6, p.2486-2492, 2009.
- DAIÚTO, E.R; CEREDA, M.P. Amido como suporte na desidratação por atomização e em microencapsulamento. In: Cereda, M.P.; Vilpoux, O.F. Tecnologias, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas. São Paulo: Fundação Cargill, v.3, cap.16, p. 449-474, 2003. (Série: Culturas de tuberosas amiláceas Latino Americanas).
- DAMODARAN, S.; KINSELLA, J.E. Interaction of carbonyls with soy protein: conformational effect. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.29, n.6, p.1253-1257, 1981.
- DEMYTTENAERE, J.; KIMPE, N.D. Biotransformation of terpenes by fungi study of the pathways involved. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v.11, p.265-270, 2001.
- DICKINSON, E. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. **Food Hydrocolloids**, v.17, p.25–39, 2003.

- DRUSCH, S.; BERG, S. Extractable oil in microcapsules prepared by spray-drying: localisation, determination and impact on oxidative stability. **Food Chemistry**, v.109, p.17-24, 2008.
- DRUSCH, S.; SCHWARZ, K. Microencapsulation properties of two different types of n-octenylsuccinate-derivatised starch. **European Food Research and Technology**, v.222, p.155-164, 2006.
- DRUSCH, S.; SERFERT, Y.; HEUVEL, A.V.D.; SCHWARZ, K. Physicochemical characterization and oxidative stability of fish oil encapsulated in an amorphous matrix containing trehalose. **Food Research International**, v.39, p.807-815, 2006.
- DRUSCH, S.; SERFERT, Y.; SCAMPICCHIO, M.; SCHMIDT-HANSBERG, B.; SCHWARZ, K. Impact of physicochemical characteristic caseinato de sódio on the oxidative stability of fish oil microencapsulated by spray-drying. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.55, n.26, p.11044-11051, 2007.
- FERNANDES, L.P.; TURATTI, I.C.C.; LOPES, N.P.; FERREIRA, J.C.; CANDIDO, R.C.; OLIVEIRA, W.P. Volatile retention and antifungal properties of spray-dried microparticles of *Lippia sidoides* essential oil. **Drying Technology**, v.26, p.1534-1542, 2008.
- FERNÁNDEZ, J.Y.; MONTROYA, J.A.S.; MARTÍNEZ, L.C.; HERNÁNDEZ, J.J.; ROBLES, M.M.; RAMÍREZ, E.G.R. Aplicaciones biotecnológicas de la microencapsulación. **Avance y perspectiva**, v.21, p.313-319, 2002.
- FINNEY, J.; BUFFO, R.; REINECCIUS, G.A. Effects of type of atomization and processing temperatures on the physical properties and stability of spray-dried flavors. **Journal of Food Science**, v.67, n.3, p.1108-1114, 2002.
- FLOURY, J.; DESRUMAUX, A.; AXELOS, M.A.V.; LARDIÉRES, J. Effect of high-pressure homogenization on droplet size distributions and rheological properties of model oil-in-water emulsions. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v.1, p.127-134, 2000.
- FLOURY, J.; DESRUMAUX, A.; AXELOS, M.A.V.; LEGRAND, J. Effect of high pressure homogenization on methylcellulose as food emulsifier. **Journal of Food Engineering**, v.58, p.227-238, 2003.

- FRASCARELI, E.C. Microencapsulação de óleo de café através de secagem por atomização: avaliação da emulsão e do material de parede nas características do pó. 2010. 137 p. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.
- FUCHS, M.; TURCHIULI, C.; BOHIN, M.; CUVELIER, M.E.; ORDONNAUD, C.; PEYRAT-MAILLARD, M.N.; DUMOULIN, E. Encapsulation of oil in powder using spray drying and fluidised bed agglomeration. **Journal of Food Engineering**, v.75, p.27–35, 2006.
- GAFFNEY, B.M.; HAVEKOTTE, M.; JACOBS, B.; COSTA, L. Charm analysis of two *Citrus sinensis* peel oil volatiles. **Perfumer and Flavorist**, v.21, p.1-2, 4-5, 1996.
- GHARSALLAOUI, A.; ROUDAUT, G.; CHAMBIN, O.; VOILLEY, A.; SAUREL, R. Applications of secagem por spray in microencapsulation of food ingredients: An overview. **Food Research International**, v.40, n.9, p.1107-1121, 2007.
- GUICHARD, E. Flavour retention and release from protein solutions. **Biotechnology Advances**, v.24, p.226-229, 2006.
- HE, P.; DAVIS, S.S.; ILLUM, L. Chitosan microspheres prepared by spray drying. **International Journal of Pharmaceutics**, v.187, p.53-65, 1999.
- HOGAN, S.A.; MCNAMEE, B.F.; O'RIORDAN, E.D.; O'SULLIVAN, M. Emulsification and microencapsulation properties of sodium caseinate/carbohydrate blends. **International Dairy Journal**, v.11, p.137-144, 2001b.
- HUYNH, T.V.; CAFINN, N.; DYKES, G.A.; BHANDARI, B. Optimization of the microencapsulation of lemon myrtle oil using response surface methodology. **Drying Technology**, v.26, p.357-368, 2008.
- JAFARI, S. M.; ASSADPOOR, E.; HE, Y.; BHANDARI, B. Encapsulation efficiency of food flavors and oils during spray drying. **Drying Technology**, v.26, n.7, p.816-835, 2008a.
- JAFARI, S. M.; ASSADPOOR, E.; HE, Y.; BHANDARI, B. Re-coalescence of emulsion droplets during high-energy emulsification. **Food Hydrocolloids**, v.22, n.7, p.1191-1202, 2008b.

- JAFARI, S. M.; ASSADPOOR, E.; BHANDARI, B.; HE, Y. Nano-particle encapsulation of fish oil by spray drying. **Food Research International**, v.41, n.2, p.172-183, 2008.
- JAFARI, S.M.; HE, Y.; BHANDARI, B. Nano-emulsion production by sonication and microfluidization – a comparison. **International Journal of Food Properties**, v.9, n.3, p.475-485, 2006.
- JAFARI, S.M.; HE, Y.; BHANDARI, B. Optimization of nano-emulsions production by microfluidization. **European Food Research and Technology**, v.225, p.733-741, 2007.
- JAYASUNDERA, M.; ADHIKARI, B.; ALDRED, P.; GHANDI, A. Surface modification of spray dried food and emulsion powders with surface-active proteins: A review. **Journal of Food Engineering**, v.93, p.266-277, 2009.
- JIMENEZ, M.; GARCÍA, H.S.; BERISTAIN, C.I. Secagem por spray microencapsulation and oxidative stability of conjugated linoleic acid. **European Food Research and Technology**, v.19, p.588-592, 2004.
- JÚNIOR, M.R.M.; PASTORE, G.M. Biotransformação do limoneno: uma revisão das principais rotas metabólicas. **Química Nova**, v.30, n.2, p.382-387, 2007.
- KAUSHIK, V.; ROOS, Y.H. Limonene encapsulation in freeze-drying of gum arabic–sucrose–gelatin systems. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v.40, p.1381-1391, 2007.
- KEOGH, M.K.; O’KENNEDY, B.T.; KELLY, J.; AUTY, M.A.; KELLY, P.M.; FUREBY, A.; HAAHR, A.M. Stability to oxidation of spray-dried fish oil powder microencapsulated using milk ingredients. **Journal of Food Science**, v.66, p.217-224, 2001.
- KIM, Y.D.; MORR, C.V. Microencapsulation properties of gum arabic and several food proteins: Spray-Dried orange oil emulsion particles. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.44, n.5, p.1314-1320, 1996.
- KIM, Y.D.; MORR, C.V.; SCHENZ, T.W. Microencapsulation properties of gum Arabic and several food proteins: liquid orange oil emulsion particles. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.44, p.1308-1313, 1996.
- KRISHNAN, S.; BHOSALE, R.; SINGHAL, R.S. Microencapsulation of cardamom oleoresin: Evaluation of blends of gum arabic, maltodextrin and a modified starch as wall materials. **Carbohydrate Polymers**, v.61, p.95-102, 2005.

- LEE, H.; KIZITO, S.A.; WEESE, S.J.; CRAIG-SCHIMDT, M.C.; LEE, Y.; WEI, C.I.; AN, H. Analysis of headspace volatile and oxidized volatile compounds in DHA-enriched fish oil on accelerated oxidative storage. **Journal of Food Science**, v.68, n.7, p.2169-2177, 2003.
- LE MESTE, M.; CHAMPION, D.; ROUDAUT, G.; BLOND, G.; SIMATOS, D. Glass transition and food technology: a critical appraisal. **Journal of Food Science**, v.67, n.7, p.2444-2458, 2002.
- LIN, J.C.; GENTRY, J.W. Spray drying drop morphology: Experimental study. **Aerosol Science and Technology**, v.37, p.15-32, 2003.
- LIU, Y.J.; RÉ, M.I. Spray drying microencapsulation of active substances. Proc. XXIII Brazilian Congress on Porous Materials, 1:375-385 (in portuguese), 1995.
- MCCLEMENTS, D.J. Food emulsions: Principles, Practice and Techniques. 2.ed. Boca Raton: CRC Press., 2005, 609 p.
- MADENE, A.; JACQUOT, M.; SCHER, J.; DESOBRY, S. Flavour encapsulation and controlled release – a review. **International Journal of Food Science and Technology**, v.41, n.1, p.1-21, 2006.
- MILLQVIST-FUREBY, A.; ELOFSSON, U.; BERGENSTAHL, B. Surface composition of spray-dried milk protein-stabilised emulsions in relation to pre-heat treatment of proteins. **Colloid Surfaces B**, v.21, n.1-1, p.47-58, 2001.
- MINH TU, N.T.; THANH, L.X.; UNE, A.; UKEDA, H.; SAWAMURA, M. Volatile constituents of Vietnamese pummelo, orange, tangerine and lime peel oils. **Flavour and Fragrance Journal**, v.17, p.169-174, 2002.
- MITIKU, S.B.; SAWAMURA, M.; ITOH, T.; UKEDA, H. Volatile components of peel cold-pressed oils of two cultivars of sweet orange (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) from Ethiopia. **Flavour and Fragrance Journal**, v.15, p.240-244, 2000.
- MOREAU, D.L.; ROSENBERG, M. Microstructure and fat extractability in microcapsules based on whey proteins or mixtures of whey proteins and lactose. **Food Structure**, v.12, p.457-68, 1993.
- MOREAU, D.L.; ROSENBERG, M. Oxidative stability of anhydrous milkfat microencapsulated in whey proteins. **Journal of Food Science**, v.61, n.1, p.39-43, 1996.

- MOREIRA, G.E.G.; COSTA, G.M.; SOUZA, A.C.R.; BRITO, E.S.; MEDEIRO, M.F.D.; AZEREDO, H.M.C. Physical properties of spray dried acerola pomace extract as affected by temperature and drying aid. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v.42, p.641-645, 2009.
- MORR, C.V.; HA, E.Y.W. Whey protein concentrates isolates: processing and functional properties. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v.33, p.431-476, 1993.
- 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-menthol by spray drying. **Flavour and Fragrance Journal**, v.23, p.392-297, 2008.
- NIJDAM, J.J.; LANGRISH, T.A.G. The effect of surface composition on the functional properties of milk powders. **Journal of Food Engineering**, v.77, p.919-925, 2006.
- NJOROGE, S.M.; KOAZE, H.; KARANJA, P.N.; SAWAMURA, M. Essential oil constituents of three varieties of Kenyan sweet oranges (*Citrus sinensis*). **Flavour and Fragrance Journal**, v.20, p.80-85, 2005b.
- NONINO, E. A.; **Perfum Flavor**, v.22, p.53-58, 1997.
- RÉ, M.I. Microencapsulation by spray drying. **Drying Technology**, v.16, n.6, p. 1195-1236, 1998.
- REINECCIUS, G.A. (1988). Spray drying of food flavors. In Flavor Encapsulation, eds. G.A. Reineccius and S.J. Risch. Am. Chem. Sot., Washington, DC. pp.55-66.
- REINECCIUS, G.A. The spray drying of food flavors. **Drying Technology**, v.22, n.6, p. 1289-1324, 2004.
- RISCH, S.J.; REINECCIUS, G.A. Spray-dried orange oil: Effect of emulsion size on flavor retention and shelf stability. In: Risch, S.J.; Reineccius, G.A., Eds. *ACS Symposium Series 370: Flavor Encapsulation*. (1988). Washington, DC: American Chemical Society, p.67-77.
- RODRIGUES, R.A.F. Preparo, caracterização e avaliação final de microcápsulas obtidas por spray drying, contendo extrato de café concentrado. 2004, p.258. Tese (Doutorado em Ciência e Nutrição) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

- RODRÍGUEZ-HUEZO, M.E.; PEDROZA-ISLAS, R.; PRADO-BARRAGÁN, L.A.; BERISTAIN, C.I.; VERNON-CARTER, E.J. Microencapsulation by secagem por spray of multiple emulsions containing carotenoids. **Journal of Food Science**, v.69, n.7, p.351-359, 2004.
- ROSENBERG, M.; SHEU, T-Y. Microencapsulation of volatiles by secagem por spray in whey protein-based wall systems. **International Dairy Journal**, v.6, p.273-284, 1996.
- ROSENBERG, M.; KOPPELMAN, I.J.; TALMON, Y. Factors affecting retention in secagem por spray microencapsulation of volatile materials. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.38, n.5, p.1288-1294, 1990.
- 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.
- SANDRA, S.; DALGLEISH, D.G. Effects of ultra high pressure homogenization and heating on structural properties of casein micelles in reconstituted skim milk powder. **International Dairy Journal**, v.15, p. 1095-1104, 2005.
- SHAHIDI, F.; HAN, X. Q. Encapsulation of food ingredients. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.33, n.6, p.501-547, 1993.
- SHEPHERD, R.; ROBERTSON, A.; OFMAN, D. Dairy glycoconjugate emulsifiers: casein – maltodextrins. **Food Hydrocolloids**, v.14, p. 281-286, 2000.
- SHEU, T.Y.; ROSENBERG, M. Microencapsulation by secagem por spray ethyl caprylate in whey protein and carbohydrate wall systems. **Journal of Food Science**, v.60, n.1, p.98-103, 1995.
- SOOTTITANTAWAT, A.; BIGEARD, F.; YOSHII, H.; FURUTA, T.; OHKAWARA, M.; LINKO, P. Influence of emulsion and powder size on the stability of encapsulated d-limonene by spray drying. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v.6, n.1, p.107-114, 2005a.
- 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**, v.68, n.7, p.2256–2262, 2003.

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

SURMELY, R.; ALVAREZ, H.; CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.F. Hidrólise do amido. In: Cereda, M.P.; Vilpoux, O.F. Tecnologias, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas. São Paulo: Fundação Cargill, v.3, cap.15, p. 376-449, 2003. (Série: Culturas de tuberosas amiláceas Latino Americanas).

TODAFRUTA. Agronegócio citrícola no Brasil. Disponível em: <http://www.todafruta.com.br/todafruta/mostra_conteudo.asp?conteudo=8600>. Acesso em: 01 Abril de 2009.

TONON, R.V.; BRABET, C.; HUBINGER, M.D. Influence of process conditions on the physicochemical properties of açai (*Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced by spray drying. **Journal of Food Engineering**, v.88, p.411-418, 2008.

TONON, R.V. Secagem por atomização do suco de açai: Influencia das variáveis. 2009. 212 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

VERZERA, A.; TROZZI, A.; DUGO, G.; DI BELLA, G.; COTRONEO, A. Biological lemon and sweet orange essential oil composition. **Flavour and Fragrance Journal**, v.19, p.544-548, 2004.

WALSTRA, P. The role of proteins in stabilization of emulsions. In KAUSHIK, V.; ROOS, Y.H.O. Limonene encapsulation in freeze-drying of gum Arabic–sucrose–gelatin systems. **Journal of Food Engineering**, v.40, p.1381-1391, 2007.

YOSHII, H.; SOOTTITANTAWAT, A.; LIU, X.D.; ATARASHI, T.; FURUTA, T.; AISHIMA, S.; OHGAWARA, M.; LINKO, P. Flavor release from *spray-dried* maltodextrina/gum Arabic or soy matrices as a function of storage relative humidity. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v.2, p.55-61, 2001.

YOUNG, S.L.; SARDA, X.; ROSENBERG, M. Microencapsulating properties of whey proteins. 1. Microencapsulation of anhydrous milk fat. **Journal of Dairy Science**, v.76, p.2868-2877, 1993a.

YOUNG, S.L.; SARDA, X.; ROSENBERG, M. Microencapsulating properties of whey proteins. 2. Combination of whey proteins with carbohydrates. **Journal of Dairy Science**, v.76, p.2878-2885, 1993b.